

Введение.

Краткая историческая справка. Атомы и молекулы. Агрегатные состояния вещества. Необычные агрегатные состояния.

Часть I. Максвелл-Больцмановский газ

Глава 1. Идеальный газ, вероятности, функции распределения.

Молекулярно-кинетическая теория. Пространства координат и скоростей. Малый элемент объема. Случайные величины, вероятности, средние значения. Функции распределения. Распределение по направлениям движения.

Глава 2. Температура, распределение Максвелла.

Упругое столкновение тел, подвижный поршень в сосуде с газом. Кинетическая энергия и температура. Распределение по скоростям движения: общий функциональный вид. Связь с температурой, распределение Максвелла. Средняя, среднеквадратичная и наиболее вероятная скорости молекул. Приложение 1: Гауссов интеграл (интеграл Эйлера-Пуассона). Приложение 2: Гамма-функция.

Глава 3. Молекулярные потоки, давление и уравнение состояния.

Молекулярные потоки. Молекулярные пучки. Давление идеального газа. Уравнение состояния идеального газа.

Глава 4. Распределение Больцмана.

Барометрическая формула. Газ в сосуде. Распределение Больцмана. Центрифугирование, разделение изотопов. Опыты Перрена по определению константы Авогадро. Диэлектрическая поляризация газа. Замечания о поляризуемости конденсированной фазы, поляризуемость жидких кристаллов, диэлектрический нагрев воды.

Глава 5. Распределение Максвелла-Больцмана.

Распределение Больцмана как следствие распределения Максвелла. Распределение Максвелла как следствие распределения Больцмана. Распределение Максвелла-Больцмана. Нахождение средней энергии с помощью статсуммы. Примеры определения средней энергии.

Глава 6. Многоатомные молекулы: закон равнораспределения энергии.

Движение центра масс молекулы. Степени свободы молекулы. Двухатомные молекулы: равнораспределение энергии по степеням свободы. Равнораспределение из метода статсумм. Теплоемкость, вымораживание степеней свободы.

Глава 7. Столкновения молекул, химические реакции.

Относительное движение. Частота столкновений, длина свободного пробега. Распределение по длинам пробега. Распределение по временам пробега.

Глава 8. Химические реакции.

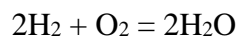
Столкновения и химические реакции. Константа скорости, энергия активации, стерический фактор. Переходное состояние. Кинетика реакции.

Введение

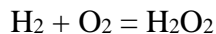
Краткая историческая справка

О том, что все вещества состоят из мельчайших частиц, догадывались еще в Древней Греции. Однако строгие научные данные о молекулярном строении вещества стали появляться только в начале XIX века – в виде экспериментально открытых новых законов в химии и физике. Перечислим здесь важнейшие из них.

Закон постоянства состава: данное химическое соединение состоит из химических элементов, массы которых находятся во вполне определенном соотношении, которое не зависит от способа получения (французский химик Пруст, 1806 г.). Например, 1 г водорода для образования воды всегда соединяется с 8 г кислорода. Сейчас мы понимаем, что речь идет о химической реакции соединения двух молекул с общим уравнением



Закон кратных отношений относится к случаю, когда элементы могут образовывать не одно, а несколько соединений. Так, 1 г водорода, соединяясь с 16 г кислорода, дает перекись водорода. Кислорода в этом случае надо взять ровно в 2 раза больше, чем в первом случае (английский химик Дальтон, 1808 г.). Сейчас эта реакция записывается как



Эти законы, наряду с открытым ранее *законом постоянства массы* в химических превращениях (Ломоносов, 1748, французский химик Лавуазье, 1774) можно объяснить только с помощью представлений об атомах, которые соединяются в молекулы (Дальтон).

Также экспериментально был установлен ряд *газовых законов* – закон Гей-Люссака о пропорциональности объема газа от абсолютной температуры при постоянном давлении (1802), закон Бойля-Мариотта о постоянстве произведения давления на объем при постоянной температуре (1662 и 1676), закон Шарля о пропорциональности давления газа абсолютной температуре при постоянном объеме (1787 и 1802). Как выяснилось впоследствии, все эти законы находят свое объяснение в рамках теории, основанной на представлении о движении отдельных молекул газа. Такая теория, названная *кинетической теорией газов* или *молекулярно-кинетической теорией* развивалась во второй половине XIX века (английский физик Максвелл, австрийский физик Больцман и другие).

В 1811 итальянским ученым Авогадро была сформулирована гипотеза о том, что одинаковые объемы разных газов при одинаковых температуре и давлении содержат одинаковое число молекул; через полвека эта гипотеза стала называться *законом Авогадро*.

Лишь в начале XX века стали известны размеры и массы молекул, число молекул в единице объема, число молекул в моле вещества (французский физик Перрен, с использованием теории Больцмана и теории Эйнштейна). А развитие методов

рентгеноструктурного анализа в эти годы позволило в прямых экспериментах установить дискретность структуры вещества.

В середине 1920-х годов появилась окончательная формулировка квантово-механической теории строения вещества (физики из разных европейских стран: Планк, Бор, Шредингер, Гейзенберг, Дирак, Паули и другие), на основе которых через несколько лет начали развиваться представления о природе химической связи в молекулах (американский химик Паулинг и другие).

В конце XX века благодаря появлению принципиально новых технологий появились новые экспериментальные методы изучения вещества. К ним относятся различные варианты молекулярной спектроскопии – оптическая, инфракрасная и рамановская, магнитный резонанс, рассеяние нейтронов и многие другие. Также появились новые методы микроскопии: электронная микроскопия, флуоресцентная микроскопия (в том числе так называемая спектроскопия одиночных молекул), сканирующая зондовая микроскопия. Эти методы позволили изучать вещество в прямых экспериментах уже на молекулярном или близком к нему уровнях.

В связи с развитием компьютерных технологий сравнительно недавно появился сугубо вычислительный подход в изучении молекулярных систем, в котором на основе уравнений Ньютона рассчитываются траектории движения молекул в веществе. Этот подход называется методом молекулярной динамики. Результатом таких исследований является установление неких эмпирических закономерностей. Особенно эффективным этот подход оказывается в сочетании с экспериментом.

Атомы

Напомним основные принципы строения вещества. Все вещества состоят из некоторого числа простых веществ – *химических элементов*. Например, это водород, кислород, азот, железо. *Атомы* – наименьшие частицы каждого элемента.

Силы взаимодействия в атоме между электроном и ядром и между электронами – чисто электростатические, описываются законом Кулона. Корректное описание атома возможно только с помощью квантовой механики. Вводится волновая функция, которая является решением квантовомеханического уравнения Шредингера. Для электрона в атоме водорода уравнение Шредингера точно решается, его волновая функция имеет вид:

$$\Psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0},$$

где r есть расстояние между электроном и ядром в ангстремах, $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$. Ангстремы (\AA) – это атомно-молекулярные единицы расстояний, $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$. В общем случае волновая функция является комплексной величиной, которая зависит от всех трех пространственных координат. Физический смысл имеет квадрат модуля, который определяет вероятность нахождения частицы (электрона) в данной точке пространства. Речь идет именно о вероятности, так как законы квантовой механики не позволяют приписывать электрону строго определенное положение в пространстве.

О распределении вероятности для электрона в пространстве говорят условно как об электронном облаке. Для основного состояния атома водорода электронное облако является сферическим, для его возбужденных состояний и для других атомов его вид зависит от углов сферической системы координат. Резкий – экспоненциальный – спад

вероятности пространственного расположения электрона позволяет говорить о размере атома. Для атомов он порядка нескольких ангстрем.

Отметим, что размер ядра при этом на несколько порядков меньше, около 10^{-13} – 10^{-12} см.

Волновая функция основного состояния атома водорода называется *s*-состоянием. Могут быть возбужденные состояния, возникающие у атома при избытке энергии. В атоме водорода это *p*, *d* и другие, более высоковозбужденные состояния. Всего имеется 3 *p*-состояния, 5 *d*-состояний и т.д. Каждое такое состояние называется *атомной орбиталью*.

Многоэлектронные атомы можно рассматривать в рамках так называемого одноэлектронного приближения. В рамках этого приближения каждый электрон описывается по отдельности, взаимодействие с другими электронами рассматривается путем ведения эффективного потенциала. Тогда можно ввести понятие атомных орбиталей и в этом случае.

Есть важный квантовомеханический принцип Паули – на одной атомной орбитали может находиться не более двух электронов. Этот принцип имеет особое значение при соединении атомов в молекулы.

Масса атомов измеряется в *атомных единицах массы* (а.е.м), которая есть 1/12 массы изотопа ^{12}C . Другие названия – дальтон (Да), углеродная единица (у. е.). По-английски: unified atomic unit, *u*, Да. 1 а. е. м. $\approx 1,66 \cdot 10^{-24}$ г (в одном грамме примерно $6,02 \cdot 10^{23}$ а.е.м.). Например, масса ^1H равна 1.008 а.е.м., масса $^4\text{He} \approx 4$ а.е.м., масса ^{12}C 12 а.е.м.

Молекулы

Простейшая молекула – молекулярный ион H_2^+ (рис. 1, слева). В молекулах электроны как бы «склеивают» атомы – притягиваются как к одному, так и к другому ядру. Больше электронов – прочнее связь. В молекуле H_2 (рис. 1, справа) два электрона, связь становится более прочной, чем в H_2^+ . Так же, как и в атоме, электроны в молекулах находятся на определенных *молекулярных орбиталях*. И для этих орбиталей также справедлив принцип Паули – на каждой из них может находиться не более двух электронов.

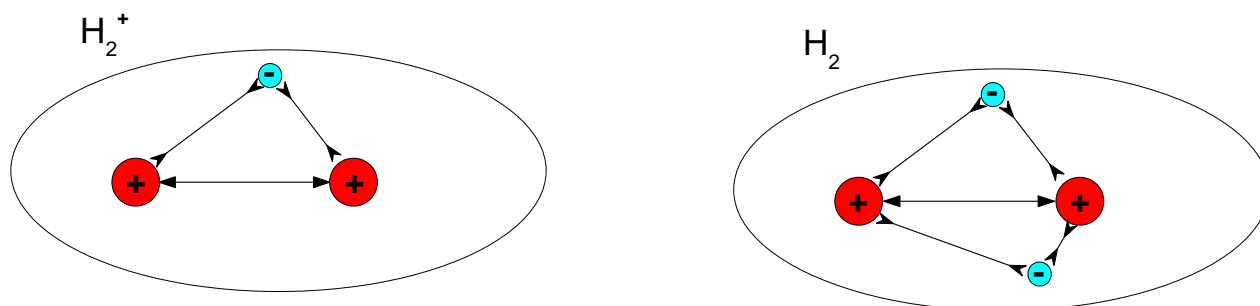


Рис. 1.

Схематическое представление молекул H_2^+ и H_2

Если к молекуле H_2 добавить третий электрон, получится молекулярный ион H_2^- . Но этот третий электрон из-за принципа Паули находится уже на другой, удаленной орбите; причем на этой орбите из-за ее удаленности вероятность нахождения электрона между атомами невелика. Поэтому связь между атомами третьим электроном не упрочняется, а из-за взаимного отталкивания электронов, наоборот, ослабляется. Ион H_2^- все-таки существует, а вот ион H_2^{2-} уже нестабилен и распадается на два иона водорода. По этим же причинам отсутствуют и нейтральные молекулы с большим количеством атомов – H_3 или H_4 .

Эти закономерности определяют понятие *валентности* атомов: химическая связь образуется для заполнения незаполненной электронной оболочки атомов, для этого требуется лишь строго определенное количество других атомов. Говорят также о насыщенности связей – это способность атома образовывать молекулы только с ограниченным числом других атомов.

Связи между атомами могут осуществляться не только одной парой электронов, но также двумя или тремя. В этих случаях говорят соответственно о двойной связи (пример: молекула кислорода $\text{O}=\text{O}$) или тройной связи (пример: молекула азота $\text{N}\equiv\text{N}$). В молекуле водорода тогда связь одинарная, в ионе H_2^+ связь «половинная».

Изменение потенциальной энергии взаимодействия двух атомов $U(r)$ при формировании молекулы схематически показано на рис. 2. На большом расстоянии r атомы практически не взаимодействуют, потенциальная энергия здесь принимается равной нулю. При сближении атомов появляется сила притяжения между ними (направлена против соединяющего их вектора \mathbf{r}), потенциальная энергия понижается. Эта сила притяжения, как говорилось выше, обусловлена кулоновским притяжением электронов каждого из атомов к ядрам другого атома. Наконец, на малых расстояниях начинает превалировать сила отталкивания между положительно заряженными ядрами, потенциальная энергия резко увеличивается. На графике потенциальной энергии появляется минимум, который соответствует равновесному состоянию молекулы. На рис. 2 параметры равновесного расстояния и энергии обозначены соответственно как r_0 и $-U_0$.

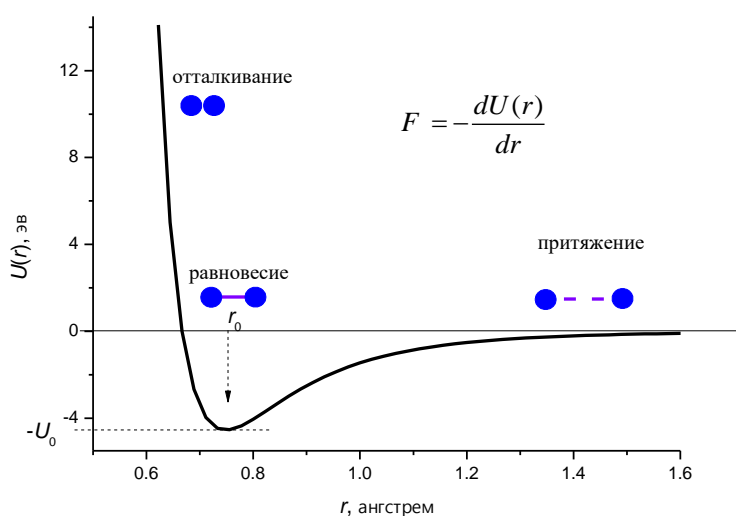


Рис. 2. Изменение потенциальной энергии при взаимодействии двух атомов в зависимости от расстояния между ними

В табл. 1 приведены значения r_0 и U_0 для некоторых молекул. Величины U_0 даны в электронвольтах (эВ) – внесистемной единицы энергии. Это энергия, которую приобретает электрон при прохождении потенциала в 1 вольт, $1 \text{ эВ} = 1.60 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}$.

Табл. 1.

Молекула	H ₂	O ₂	Cl ₂
r_0	0,75 Å	1,2 Å	2,0 Å
U_0	4,5 эВ	5,1 эВ	2,5 эВ

В рамках одноэлектронного приближения удобным описанием многоатомных молекул является представление о том, что атомные орбитали разных типов могут комбинировать, образуя так называемые гибридные орбитали. Например, s -орбиталь и три p -орбитали могут формировать гибридные орбитали типа sp (две противоположно направленные связи, пример – орбитали углерода в молекуле CO₂), sp^2 (три связи, направленные в одной плоскости к вершинам равностороннего треугольника, пример – орбитали бора в молекуле BCl₃), sp^3 (четыре связи, направленные в пространстве к вершинам правильного тетраэдра с углами между ними 109°, пример – орбитали углерода в молекуле CH₄). Это явление называется *гибридизацией*.

В молекуле воды (см. рис. 3) атом кислорода образует связи с участием электронов на гибридных орбиталях. Гибридизация близка к sp^3 -типу, но немного от нее отличается. Доля p -состояний здесь несколько больше, чем в sp^3 -типе, поэтому угол между связями (104°) немного меньше тетраэдрического.

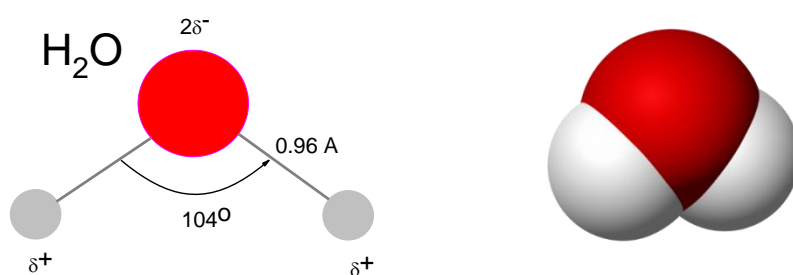


Рис. 3. Молекула воды. Слева схематическое изображение, справа изображение с учетом реальных размеров атомов.

Атомы в молекуле могут оттягивать электроны друг от друга. Направление перемещения электронов определяется так называемой электроотрицательностью атома. В результате атомы в молекуле приобретают небольшие электрические заряды (см. рис. 3,

где показаны появившиеся заряды на атомах водорода и кислорода в молекуле воды). Молекула при этом остается электрически нейтральной, но приобретает дипольный электрический момент.

Массы молекул измеряются в тех же единицах, что и атомов. Количество молекул в макроскопических образцах является очень большим числом, поэтому удобнее его измерять в единицах, называемых молями. Согласно современному определению, *моль* есть количество вещества, содержащее $6.02214076 \times 10^{23}$ молекул (или атомов, или ионов). Это число (молекул, атомов, ионов) есть константа (постоянная) Авогадро N_A . Ее размерность моль⁻¹.

Соответственно возникает понятие *молярной массы*, она равна весу моля данного простого вещества (то есть состоящего из одного типа молекул) в граммах; ее размерность г/моль. Численно молярная масса совпадает с массой молекул в а.е.м. Например, для кислорода O₂ молярная масса есть 32 г/моль, для кислорода O как элемента молярная (атомная) масса есть 16 г/моль, для воды H₂O молярная масса равна 18 г/моль.

Агрегатные состояния вещества

Одно и то же вещество в зависимости от внешних условий может находиться в разных агрегатных состояниях – твердое тело, жидкость, газ или плазма. Твердые тела несжимаемы и не меняют форму. Жидкости несжимаемы, но при этом принимают форму сосуда, в котором находятся. Газы – легкие вещества, легко сжимаемые, принимающие форму сосудов, в которых находятся. Вдобавок они еще часто и невидимы. При высоких температурах газ переходит в состояние плазмы. Все эти различия имеют видимый макроскопический характер.

С точки зрения представлений о молекулярной природе вещества агрегатные состояния отличаются характером взаимодействий между молекулами (атомами, если речь идет о металлах, ионами для солей, и т.п.) и возникающей вследствие этого разной молекулярной (атомной) структурой вещества – см. рис. 4. Для газов энергия взаимодействия молекул между их соударениями $U_{вз}$ мала по сравнению со средней их кинетической энергией, $E_{кин}$, $U_{вз} \ll E_{кин}$. Поэтому молекулы газа находятся в состоянии свободного движения. Для жидкостей это величины одного порядка. Здесь свободного движения уже нет, но есть свобода относительного перемещения. Для твердых же тел $U_{вз} \gg E_{кин}$, и здесь молекулы (атомы) находятся в определенных положениях друг относительно друга.

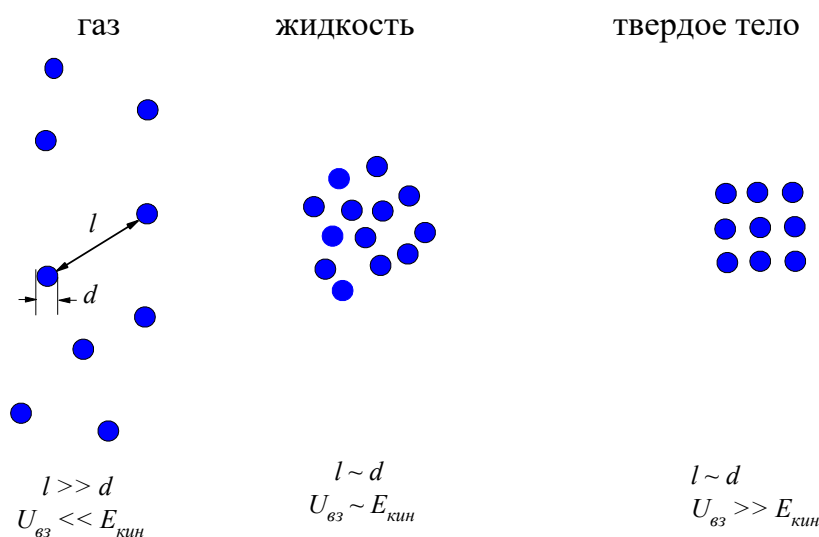


Рис.4. Межмолекулярные расстояния в газе, жидкости и твердом теле

Если газы и жидкости отличаются друг от друга только количественно – в соотношении между $E_{кин}$ и $U_{вз}$ – то в твердых телах появляется чаще всего еще и качественное отличие: появляется кристаллическая структура, для которой имеет место упорядоченное расположение атомов или молекул друг относительно друга. Твердые тела формируют монокристаллы и поликристаллы. Металлы являются поликристаллами. Отдельные кристаллы в металлах называются кристаллитами или зернами, они имеют очень маленькие размеры, от 10^{-5} до 10^{-3} см, и очень сильно взаимодействуют между собой, образуя монолитную массу.

Также у твердых тел упорядоченное расположение атомов или молекул может отсутствовать, такие тела называются некристаллическими или аморфными. Их можно представлять как застывшую жидкость.

Необычные агрегатные состояния

Развитие науки и техники последних десятилетий привело к появлению веществ новых типов, агрегатное состояние которые не всегда можно отнести к одному из указанных выше типов, или для которых в твердом их состоянии нельзя говорить о кристаллической или некристаллической структуре. Здесь особое место занимают вещества органического происхождения – полимеры, жидкие кристаллы, биологические системы. В отличие от неорганических веществ здесь молекулы могут достигать очень больших размеров, а межмолекулярные связи являются не столь сильными. Эти обстоятельства обуславливают довольно широкое разнообразие их строения. Например, полимеры могут содержать и кристаллические области и аморфные.

Получившее широкое распространение в современных устройствах мизуализации изображений жидкие кристаллы имеют свойства одновременно и жидкостей – молекулы свободно передвигаются друг относительно друга, – и кристаллического твердого тела – молекулы обладают свойством взаимной ориентированности.

В последнее время предметом физического исследования все чаще становятся биологические системы – клетки живых организмов, входящие в их состав биополимеры в виде белков, ДНК и РНК, биологические мембраны, вирусы и другие объекты. Их молекулярное строение демонстрирует очень большое разнообразие. Эти системы всегда являются гетерогенными – то есть состоят из жидкой фазы (воды и растворов) и относительно твердых компонентов. Причем последние обладают одновременно свойствами как кристаллического состояния, так и некристаллического.

К необычным состояниям вещества следует отнести также двумерные кристаллы – такие как открытые недавно графены. Графены являются перспективными материалами для молекулярной электроники и для других областей науки и техники. Графены могут сворачиваться в трубки диаметром в несколько нанометров. Такие нанотрубки уже сейчас находят применение в самых различных технологиях.

Часть I. Максвелл-Больцмановский газ

Глава 1. Идеальный газ, вероятности, функции распределения

1.1. Молекулярно-кинетическая теория

Хорошо установлено, что газ состоит из молекул, находящихся в состоянии непрерывного хаотического движения. Хаотичность движения возникает из-за столкновений молекул газа между собой, после каждого столкновения молекула изменяет направление своего движения и величину скорости. При этом все направления движения молекул в отсутствие внешнего поля (или при его малости) равновероятны. Все столкновения являются абсолютно упругими, – за исключением случаев, когда между молекулами возможны химические реакции.

В газе общий объем молекул мал по сравнению с объемом сосуда, – или, другими словами, среднее расстояние между молекулами намного больше размера молекул. Энергия взаимодействия между молекулами между их столкновениями является малой по сравнению с кинетической энергией их движения.

Количество молекул газа очень велико, что позволяет применять для его описания вероятностно-статистический подход. Причем в рамках такого подхода необходимо учитывать такое важное свойство молекул, как их абсолютная тождественность для разных молекул одного и того же изотопного состава.

Все эти положения лежат в основе возникшей в середине XIX века так называемой молекулярно-кинетической теории (или кинетической теории газа).

В теоретическом описании газа часто используется модель идеального газа, в которой полностью пренебрегается взаимодействием между молекулами, – за исключением кратких моментов столкновений. Поэтому молекулы идеального газа между столкновениями находятся в состоянии равномерного и прямолинейного движения. Для решения многих задач молекулы идеального газа можно считать просто материальными точками.

Введем понятие плотности газа как число молекул n в единице объема. Пусть полное количество молекул в сосуде объема V будет N , тогда плотность есть

$$n = \frac{N}{V}. \quad (1.1)$$

Единицей измерения n является $1/\text{см}^3$ (в системе единиц СГС). В воздухе при обычных условиях n порядка $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

В отсутствие внешних сил плотность газа является одинаковой для всех точек пространства внутри исследуемого сосуда – в дальнейшем мы получим строгие подтверждения этого интуитивно понятного утверждения. Наряду с n вводится еще плотность в виде массы газа в единице объема:

$$\rho = nm,$$

где m – масса молекулы. Эта величина измеряется в г/см^3 .

1.2. Пространства координат и скоростей

Положение некоторой молекулы в пространстве в лабораторной декартовой системе координат определяется проекциями x , y , и z радиус-вектора \mathbf{r} на координатные оси – см. рис. 1.1а. Длина вектора r определяется теоремой Пифагора:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

Наряду с декартовой системой координат удобно использовать также сферическую систему координат. Здесь вектор \mathbf{r} задается абсолютным его значением r и двумя углами – полярным θ и азимутальным φ . Связь с декартовой системой определяется соотношениями:

$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$

(см. рис. 1.1а).

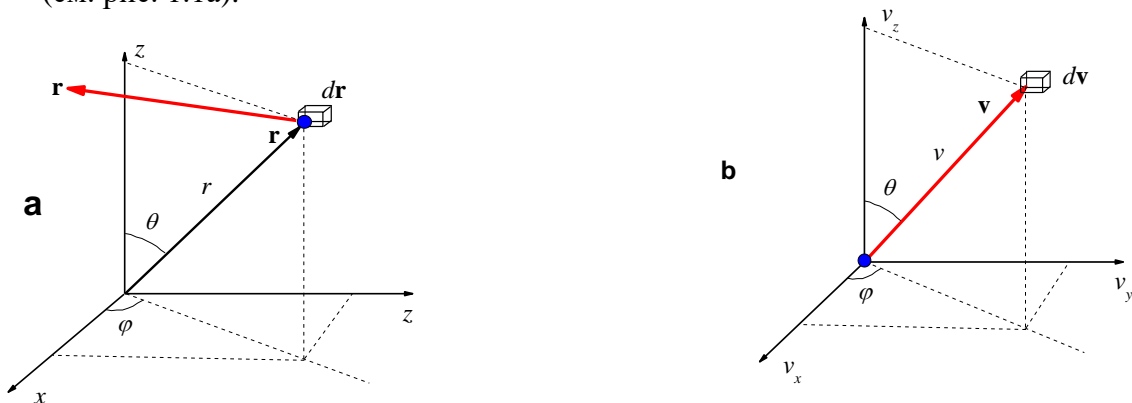


Рис. 1.1. Декартовые и сферические системы координат: в пространстве координат (а) и скоростей (б). Углы θ и $d\varphi$ в двух пространствах разные; использование здесь одинаковых их обозначений в дальнейшем к путанице привести не должно.

Часто полезной является цилиндрическая система координат, в которой положение точки в пространстве определяется радиусом ρ , азимутальным углом φ и совпадающей с декартовой системой координатой z . Связь с декартовой системой дается формулами

$$x = \rho \cos \varphi$$

$$y = \rho \sin \varphi .$$

$$z = z$$

Так как молекула находится в состоянии непрерывного движения, для описания ее состояния необходимо также ввести вектор скорости \mathbf{v} . Этот вектор на оси используемой

пространственной системы координат имеет три проекции v_x , v_y , v_z . Соответственно можно ввести еще одну декартовую систему координат, вдоль этих осей которой отложены значения этих проекций скорости – см. рис. 1.1b. Говорят, что эта система координат в трехмерном пространстве скоростей.

В пространстве скоростей также удобно использовать сферическую систему координат. Здесь вектор скорости \mathbf{v} задается абсолютным значением скорости v и двумя углами – полярным θ и азимутальным φ – см. рис. 1.1b. Связь с декартовой системой определяется соотношениями:

$$\begin{aligned}v_x &= v \sin \theta \cos \varphi \\v_y &= v \sin \theta \sin \varphi \\v_z &= v \cos \theta\end{aligned}$$

В трехмерном пространстве скоростей также справедлива теорема Пифагора:

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}.$$

Вместе с пространственной системой эта новая система образует воображаемую шестимерную систему координат. Поведение молекул в этом пространстве является предметом изучения статистической физики (вместо скоростей там используются импульсы). Однако везде, если это не оговорено особо, мы будем использовать системы координат для обычного пространства и для пространства скоростей по отдельности.

1.3. Малый элемент объема

Малый элемент пространственного объема будем обозначать $d\mathbf{r}$ (иногда обозначается также d^3r), в декартовой системе координат это произведение приращений трех координат:

$$d\mathbf{r} = dx dy dz,$$

то есть это объем малого параллелепипеда, показанного на рис. 1.1a.

Для перехода в сферическую систему координат согласно общим правилам необходимо рассмотреть якобиан преобразования, который представляет собой определитель из частных производных:

$$\frac{D(x, y, z)}{D(r, \theta, \varphi)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \theta} & \frac{\partial x}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \theta} & \frac{\partial y}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial z}{\partial r} & \frac{\partial z}{\partial \theta} & \frac{\partial z}{\partial \varphi} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sin \theta \cos \varphi & r \cos \theta \cos \varphi & -r \sin \theta \sin \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi & r \cos \theta \sin \varphi & r \sin \theta \cos \varphi \\ \cos \theta & -r \sin \theta & 0 \end{vmatrix} = r^2 \sin \theta$$

Тогда малый элемент объема в сферической системе координат:

$$d\mathbf{r} = \frac{D(x, y, z)}{D(r, \theta, \varphi)} dr d\theta d\varphi = r^2 \sin\theta d\theta d\varphi$$

Множитель $r^2 \sin\theta d\theta d\varphi$ здесь имеет наглядный геометрический смысл (см. рис. 1.2): это площадь криволинейного четырехугольника малой площади на сфере радиуса r , с вершинами, определяемыми углами $\theta, \theta + d\theta, \varphi, \varphi + d\varphi$:

$$dS = r^2 \sin\theta d\theta d\varphi .$$

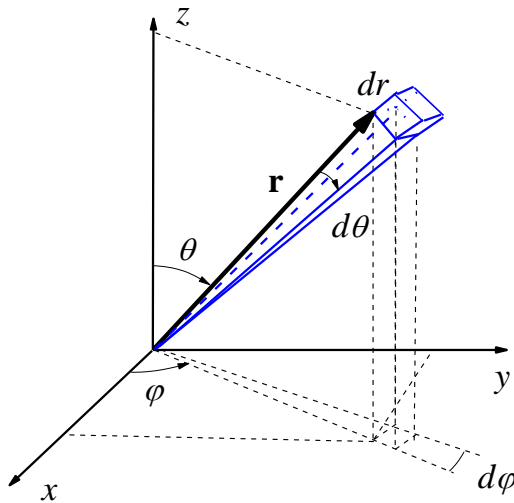


Рис. 1.2. Криволинейный четырехугольник на поверхности сферы радиуса r , с вершинами, определяемыми углами $\theta, \theta + d\theta, \varphi, \varphi + d\varphi$.

При умножении на приращение dr в направлении вектора \mathbf{r} тогда получается объем опирающегося на этот четырехугольник малого параллелипипеда.

В цилиндрической системе координат аналогично можно получить, что малый элемент объема здесь есть

$$d\mathbf{r} = \rho d\rho d\varphi dz .$$

Малый элемент объема в пространстве скоростей $d\mathbf{v}$ (обозначается также как d^3v) по аналогии с элементом $dx dy dz$ в обычной декартовой системе пространственных координат есть произведение

$$d\mathbf{v} = dv_x dv_y dv_z$$

(см. рис. 1.1b).

Элемент объема в сферической системе пространства скоростей по аналогии тогда есть

$$d\mathbf{v} = v^2 dv \sin\theta d\theta d\varphi ,$$

где множитель $\sin\theta d\theta d\phi$ определяет элемент телесного угла в пространстве скоростей (см. выше).

Как положение молекулы в пространстве, характеризуемое ее координатами (например, x), так и ее скорость (например, вдоль оси x , то есть v_x) меняются случайным образом от молекулы к молекуле. Для большого количества молекул вводится понятие вероятности иметь ту или координату x и скорость v_x . Ниже мы кратко рассмотрим необходимые для дальнейшего изложения понятия теории вероятностей.

1.4. Случайные величины, вероятности, средние значения

Понятие вероятности возникает при наблюдении какого-нибудь случайного события. Например, таким событием может быть выпадение орла или решки при бросании монеты, выпадение той или иной грани при бросании кубика, и многое другое. Случайными эти события называются потому, что на тот или иной их исход влияет большое количество факторов, которые на практике невозможно принять во внимание.



Каждому из возможных событий припишем последовательное натуральное число $i = 1, 2, 3 \dots M$, где M есть полное число этих событий. Например, при бросании монеты пусть $i = 1$ и 2 (орел и решка), $M = 2$, при бросании кубика пусть i изменяется от 1 до 6 (и совпадает с числом точек на выпавшей грани), $M = 6$. Проведем N испытаний (бросаний монеты или кубика). Вероятность W_i случайного события i определяется как отношение числа появления этого события N_i к общему числу событий N при стремлении N к бесконечности:

$$W_i = \frac{N_i}{N} \Big|_{N \rightarrow \infty} .$$

В силу отсутствия предпочтения в появлении того или иного события в случае бросания монеты $W_i = 1/2$ и $W_i = 1/6$ при бросании кубика, для всех значений i . Так как вероятность того, что хоть какое-нибудь событие произойдет, равна единице, то

$$\sum_{i=1}^M W_i = 1 . \tag{1.2}$$

Припишем теперь каждому событию i некоторое числовое значение A_i . Условимся, например, что при бросании монеты пусть будет $A_1 = 0$, $A_2 = 1$. а при бросании кубика A_i пусть будет просто $A_i \equiv i$. Для N последовательных испытаний с номером n каждого

испытания ($n = 0, 1, 2, \dots, N$) числовое значение для каждого из событий обозначим как $A(n)$, все они равны случайным образом одному из возможных A_i :

$$A(n) \Big|_{\text{случайным образом}} = \begin{cases} \text{либо } A_1 \\ \text{либо } A_2 \\ \dots \\ \dots \\ \text{либо } A_M \end{cases}$$

Средним значением \bar{A} случайной величины $A(n)$ называется деленная на N сумма последовательных измерений при $N \rightarrow \infty$:

$$\bar{A} \equiv \overline{A(n)} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N A(n) \Big|_{N \rightarrow \infty} . \quad (1.3)$$

Например, при бросании монеты следует ожидать, что $\bar{A} = 1/2$.

Черта сверху здесь и везде в дальнейшем означает усреднение по формуле (1.3). Среднее значение случайной величины \bar{A} называется также ее математическим ожиданием.

Все одинаковые величины $A(n)$ в сумме (1.3) можно сгруппировать в M групп, в каждой из которых значение $A(n)$ равно одному и тому же числу A_i , а число элементов равно N_i . В наших примерах это будет 2 группы для бросания монеты и 6 групп для бросания кубика. При известных вероятностях W_i вместо (1.3) величину среднего \bar{A} можно найти тогда другим способом:

$$\bar{A} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N A(n) \Big|_{N \rightarrow \infty} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^M N_i A_i \Big|_{N \rightarrow \infty} = \sum_{i=1}^M W_i A_i \quad (1.4)$$

(при бросании монеты $\bar{A} = 0,5 \cdot 0 + 0,5 \cdot 1 = 0,5$).

Наряду со средним значением случайной величины часто используется также среднее значение ее квадрата, $\overline{A^2} \equiv \overline{A^2(n)}$, которое при указанном разбиении на группы подсчитывается как сумма:

$$\overline{A^2} = \sum_{i=1}^M W_i A_i^2 . \quad (1.5)$$

Мерой разброса случайной величины служит среднее значение квадрата ее отклонения от среднего значения:

$$\overline{(A(n) - \bar{A})^2} = \overline{A^2} - 2\bar{A}\bar{A} + \bar{A}^2 = \overline{A^2} - \bar{A}^2 . \quad (1.6)$$

Эта величина называется дисперсией случайной величины A .

Рассмотрим теперь случай, когда происходят два события, А и В, со значениями A_i и B_j для каждого ($i = 1, \dots, M_A, j = 1, \dots, M_B$), и с их вероятностями соответственно W_i^A и W_j^B . Обозначим W_{ij}^{AB} вероятность совместного осуществления двух этих событий. Условную вероятность $W_{ij}^{(B|A)}$ осуществления события B_j при условии осуществления события A_i определяют формулой (с $W_i^A > 0$)

$$W_{ij}^{(B|A)} = \frac{W_{ij}^{AB}}{W_i^A}.$$

Событие В называется независимым от события А, если для всех i и j имеет место равенство

$$W_{ij}^{(B|A)} = W_j^B.$$

Но тогда

$$W_{ij}^{AB} = W_i^A W_j^B, \quad (1.7)$$

то есть вероятность осуществления двух независимых событий определяется произведением вероятности каждого из событий. Причем равенство (1.7) означает, что событие А также не зависит от события В, то есть имеет место симметричность этих двух событий.

Очевидными примерами двух независимых событий являются опыты с подбрасыванием двух монет, или двух кубиков, или монеты и кубика. Для двух подброшенных монет, например, набор событий AB представляет собой 4 равновероятные комбинации: 00, 01, 10, 11. Вероятность каждой из них есть $1/4$. Но такой же ответ получим, если перемножим вероятности выпадания нуля или единицы для каждой из монет.

Из (1.7) следует, что и средние значения произведений двух независимых событий есть произведение средних:

$$\overline{AB} = \sum_{i,j} W_i^A W_j^B A_i B_j = \sum_i W_i^A A_i \sum_j W_j^B B_j = \overline{A} \overline{B}. \quad (1.8)$$

Например, в случае опять подбрасывания двух монет среднее значение произведений 0·0, 0·1, 1·0, 1·1 есть $1/4$. И такой же ответ получим при перемножении средних значений (равных $1/2$) для каждой из монет.

1.5. Функции распределения

Координаты и проекции скоростей меняются от молекулы к молекуле непрерывным образом, поэтому для описания их вероятностей вместо дискретных значений W_i необходимо использовать непрерывные функции. Причем, хотя молекул очень много, конкретные числовые значения координат и проекций скоростей заключены в интервалах нулевой длины, поэтому надо говорить о вероятности $dW(x)$ иметь координату в интервале от x до $x + dx$ и о вероятности $dW(v_x)$ иметь проекцию v_x скорости на ось x в

интервале от v_x до $v_x + dv_x$. (Для краткости однако можно говорить о вероятности иметь координату x и скорость v_x , имея при этом в виду, что речь идет все-таки об указанных дифференциально малых интервалах.)

Пока будем говорить о вероятностях для скоростей v_x . Так как при малом интервале dv_x вероятность $dW(v_x)$ пропорциональна величине этого интервала, то можно написать

$$dW(v_x) = f(v_x)dv_x, \quad (1.9)$$

где $f(v_x)$ – зависящий от скорости v_x коэффициент пропорциональности. Причем

$$f(v_x) = \frac{dW(v_x)}{dv_x}. \quad (1.10)$$

Функция $f(v_x)$ имеет смысл плотности распределения вероятности найти молекулу со скоростью v_x во всем интервале доступных ей значений. Она называется функцией статистического распределения по скоростям движения или просто функцией распределения. Схематически функция $f(v_x)$ показана на рис. 1.3а. Площадь заштрихованной области на этом рисунке соответствует вероятности $dW(v_x)$, а вся площадь под кривой равна единице – что соответствует сумме (1.2) для дискретных вероятностей.

Функция $W(v_x)$ определяется интегралом

$$W(v_x) = \int_{-\infty}^{v_x} f(v'_x)dv'_x,$$

который имеет смысл вероятности для молекулы иметь проекцию скорости от 0 до v_x . Она называется интегральной функцией распределения. Схематически функция $W(v_x)$ показана на рис. 1.3б.

А полная вероятность иметь хоть какую-нибудь скорость равна единице (ср. с (1.2)):

$$\int_0^1 dW(v_x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x)dv_x = 1. \quad (1.11)$$

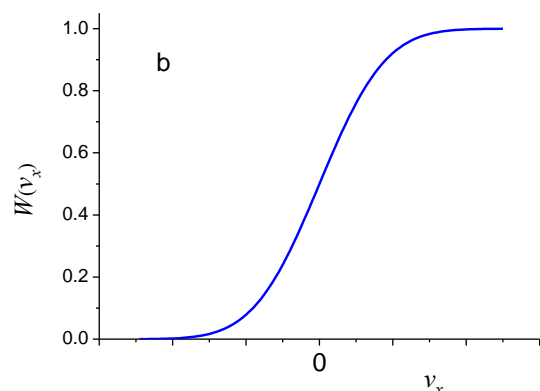
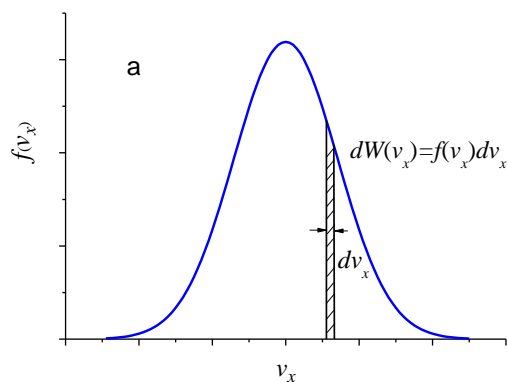


Рис. 1.3. Схематическое представление функции распределения $f(v_x)$ (а) и интегральной функции распределения $W(v_x)$ (b).

Про свойства функции распределения $f(v_x)$ пока можно утверждать только следующее. Положительные и отрицательные направления движения в газе равновероятны, поэтому $f(v_x)$ является четной, $f(-v_x) = f(v_x)$. Очевидным является также свойство стремления $f(v_x)$ к нулю при стремлении v_x к $\pm\infty$. Функции распределения на рис. 1.3 изображены пока только схематически, исходя из этих общих свойств, точный их вид будет установлен в дальнейшем.

Если надо найти среднюю скорость v_x , надо также вычислять сумму типа (1.4), в которой величиной A_i будет являться скорость некоторой молекулы v_x , вместо вероятности W_i будет вероятность $dW(v_x)$, а вместо суммирования надо перейти к интегрированию:

$$\bar{v}_x = \int v_x dW(v_x) = \int v_x f(v_x) dv_x \quad (=0). \quad (1.12)$$

Этот интеграл равен нулю из-за четности $f(v_x)$. Аналогично для среднего значения квадрата скорости вместо (1.5) имеем

$$\overline{v_x^2} = \int v_x^2 f(v_x) dv_x. \quad (1.13)$$

Эта величина строго положительная.

Аналогично можно говорить о вероятности $dW(v_y)$ иметь скорость v_y вдоль направления y , и о вероятности $dW(v_z)$ иметь скорость v_z вдоль направления z .

1.6. Распределение по направлениям движения

Выберем некоторое направление скорости \mathbf{v} , характеризуемое углами θ и φ сферической системы координат – см. рис. 1.1b. Нас интересует доля молекул, движущихся именно в этом направлении. Опять-таки, несмотря на огромное количество молекул, вероятность найти молекулу, движущуюся строго в данном направлении, равна нулю, так как направление задается бесконечно узкой линией, а число молекул все-таки конечно. Можно говорить только о вероятности иметь направление в малых интервалах углов, от θ до $\theta + d\theta$, и от φ до $\varphi + d\varphi$. На сфере радиуса v задаваемые этими направлениями граничные линии определяют вершины криволинейного четырехугольника (см. рис. 1.2, с заменой пространственных координат на проекции скоростей) малой площади

$$dS = v^2 \sin\theta d\theta d\varphi = v^2 d\Omega,$$

где Ω есть малый элемент так называемого телесного угла. Напомним, что телесный угол Ω определяется как часть пространства, которая является объединением всех лучей, исходящих из данной точки (вершины угла) и пересекающая некоторую поверхность – в данном случае на рис. 1.2 это поверхность четырехугольника; меняется Ω от 0 до 4π (площадь поверхности единичной сферы).

Тогда вероятность $dW(\theta, \varphi)$ попадания единичного вектора, направленного вдоль вектора скорости \mathbf{v} молекулы, именно в данный элемент поверхности есть отношение dS к 4π :

$$dW(\theta, \varphi) = \frac{dS}{4\pi v^2} = \frac{\sin \theta d\theta d\varphi}{4\pi} = \frac{1}{4\pi} d\Omega. \quad (1.14)$$

Функцией распределения направлений в пространстве является здесь константа $1/4\pi$. Тот факт, что эта функция не зависит от θ и φ , и означает равновероятность всех направлений. Отметим, что для краткости здесь также можно говорить о вероятности иметь направление, характеризуемое углами θ и φ , т. е. опуская упоминание об интервалах от θ до $\theta + d\theta$ и от φ до $\varphi + d\varphi$.

Разумеется, при интегрировании (1.14) по единичной сфере суммарная вероятность иметь все возможные направления равна единице:

$$\int dW(\theta, \varphi) = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 1.$$

Часто бывает так, что от угла φ ничего не зависит (случай так называемой аксиальной симметрии), и тогда (1.14) по этому углу можно проинтегрировать:

$$dW_{axial}(\theta) = \int_0^{2\pi} d\varphi dW(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sin \theta d\theta \quad (1.15)$$

Глава 2. Температура, распределение Максвелла

2.1. Упругое столкновение тел, подвижный поршень в сосуде с газом

Столкновения молекул друг с другом в отсутствие возможности химических превращений являются абсолютно упругими. В этой связи вспомним задачу классической механики об упругом центральном столкновении двух шаров массами m_1 и m_2 , движущихся вдоль одной прямой со скоростями v_1 и v_2 (рис. 2.1) ($v_1 > v_2$).

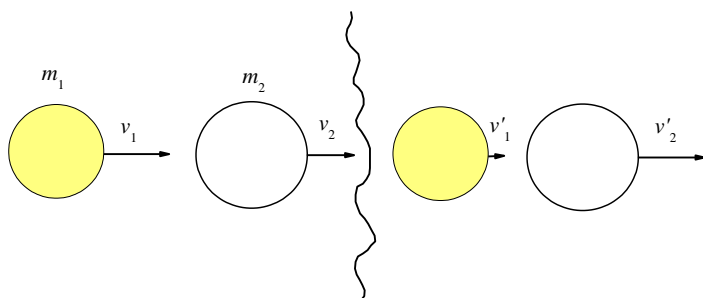


Рис. 2.1. Столкновение двух упругих шаров.

Нас интересуют скорости после столкновения v'_1 и v'_2 . Эта задача решается с помощью законов сохранения энергии и импульса:

$$\begin{aligned} m_1 v_1 + m_2 v_2 &= m_1 v'_1 + m_2 v'_2, \\ \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 &= \frac{1}{2} m_1 v_1'^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2'^2. \end{aligned}$$

Для решения этой системы уравнений удобно перейти в систему координат, связанную с движением центра масс. Скорость центра масс равна

$$V_{\text{цм}} = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2}.$$

Вводим скорости u_1, u_2, u'_1, u'_2 движения молекул в системе центра масс

$$\begin{aligned} v_1 &= V_{\text{цм}} + u_1 & v'_1 &= V_{\text{цм}} + u'_1, \\ v_2 &= V_{\text{цм}} + u_2 & v'_2 &= V_{\text{цм}} + u'_2. \end{aligned} \quad (2.1)$$

В результате получим уравнения

$$m_1 u'_1 + m_2 u'_2 = 0,$$

$$\frac{1}{2} m_1 u'^2_1 + \frac{1}{2} m_2 u'^2_2 = \frac{m_1 m_2}{2(m_1 + m_2)} (v_1 - v_2)^2.$$

Решение этой системы имеет вид

$$u'_1 = -\frac{m_2}{m_1 + m_2} (v_1 - v_2),$$

$$u'_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} (v_1 - v_2).$$

Перейдем обратно в лабораторную систему. Из (2.1) получим:

$$\begin{aligned} v'_1 &= \frac{(m_1 - m_2)v_1 + 2m_2 v_2}{m_1 + m_2}, \\ v'_2 &= \frac{2m_1 v_1 - (m_1 - m_2)v_2}{m_1 + m_2}. \end{aligned} \tag{2.2}$$

Теперь рассмотрим сосуд с газом, разделенный подвижной упругой перегородкой (поршнем). Поршень способен без трения перемещаться в направлении x (рис. 2.2). Он находится в состоянии постоянного движения из-за столкновений с молекулами. Так как он не может перемещаться в других направлениях, задача о его столкновениях с молекулами становится одномерной и к ней применимы полученные выше формулы.

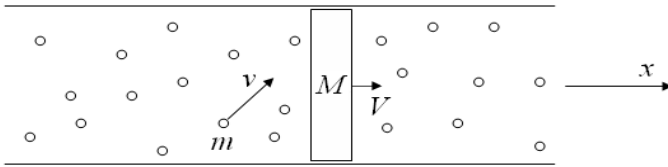


Рис. 2.2. Цилиндр с поршнем в равновесии с заполняющим его газом.

Массу молекулы газа обозначим через m , массу поршня – через M , скорость вдоль направления x некоторой выбранной молекулы обозначим через v_x , скорость поршня – через V . В (2.2) заменим m_1 на m , m_2 на M , v_1 на v_x , v_2 на V . Скорости после соударения с некоторой выбранной молекулой, как и в предыдущем случае, будем обозначать соответствующими величинами со штрихами. После замены возведем обе части второго из уравнений (2.2) в квадрат:

$$V'^2 = \frac{4m^2 v_x^2 + 4m(M - m)v_x V + (M - m)^2 V^2}{(m + M)^2} \tag{2.3}$$

Усредним обе части этого равенства по всем молекулам в системе. При этом учтем, что в условиях установившегося равновесия средние значения квадрата скорости поршня до соударения и после должны быть одинаковы, $\overline{V'^2} = \overline{V^2}$. Действительно, моменты времени до соударения с некоторой конкретной молекулой и после него ничем не

выделены. Далее, будем считать, что движение поршня и движение налетающей на него данной конкретной молекулы не коррелируют между собой. Тогда v_x и V являются независимыми величинами и среднее значение произведения $\overline{v_x V}$ согласно (1.8) распадается на произведение средних значений, т.е. $\overline{v_x V} = \overline{v_x} \overline{V}$. В равновесии же средняя скорость поршня \overline{V} равна нулю, тогда будет и $\overline{v_x V} = 0$.

С учетом всего этого из (2.3) получаем:

$$(m + M)^2 \overline{V^2} = 4m^2 \overline{v_x^2} + (M - m)^2 \overline{V^2}.$$

Сокращая подобные члены, отсюда получаем, что

$$M \overline{V^2} = m \overline{v_x^2}. \quad (2.4)$$

Этот результат означает равенство средней кинетической энергии поршня и части средней кинетической энергии молекулы для ее движения вдоль оси x .

2.2. Кинетическая энергия и температура

Так как все направления в газе равноправны, то должно быть:

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$

С учетом также теоремы Пифагора, $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, то из (2.4) следует, что

$$\frac{1}{2} M \overline{V^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \frac{m \overline{v^2}}{2}.$$

Пусть теперь поршень разделяет смесь двух газов слева и справа; массы молекул одного и другого газа m_1 и m_2 соответственно. Для этой системы справедливы все проведенные выше рассуждения, но сделанные для каждого из типов молекул по отдельности. Тогда

$$\frac{1}{2} m_1 \overline{v_1^2} = 3 \frac{M \overline{V^2}}{2} = \frac{1}{2} m_2 \overline{v_2^2}. \quad (2.4)$$

Таким образом, средние энергии молекул обоих типов в смеси равны между собой.

Пусть теперь слева и справа у нас разные газы. Для левой и правой частей сосудов по отдельности все проведенные выше рассуждения остаются опять справедливыми. Действительно, в равновесии средняя скорость поршня \overline{V} опять равна нулю, движение поршня и налетающей на него молекулы независимы и поэтому скорости v_x и V в

произведении $v_x V$ можно также усреднять по отдельности. Тогда опять придем к равенству (2.5), в котором теперь индексом 1 обозначены скорость и масса молекул слева, а индексом 2 – соответственно скорость и масса молекул справа.

Таким образом, при контакте (посредством свободно движущегося поршня) двух одинаковых или разных газов средние кинетические энергии их молекул оказываются одинаковыми. Из опыта известно, что при контакте тел выравнивается их температура. Поэтому введем температуру T следующим образом:

$$\frac{3}{2}kT = \overline{mv^2}, \quad (2.6)$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К – постоянная Больцмана. Температура в (2.6) измеряется в кельвинах (сокращенно К), а численное значение k выбрано таким, чтобы разница температур замерзания и кипения воды равнялась 100 К. Связанная с уравнением (2.6) шкала температур называется шкалой Кельвина. В известной шкале Цельсия температура измеряется в градусах Цельсия (сокращенно °С), связь между двумя шкалами дается соотношением

$$K = ^\circ C + 273,15.$$

Из (2.6) следует, что полный нуль температуры в шкале Кельвина соответствует полному вымораживанию движений.

Отметим, что для одномерного движения из (2.6) следует, что

$$\frac{1}{2}m\overline{v_x^2} = \frac{1}{2}kT \quad (2.7)$$

Сделаем еще одно важное замечание. Оказывается, что макроскопическое тело (в данном случае поршень), помещенное в среду с газом, ведет себя как одна гиганская «молекула» - см. рис. 2.3. Для нее также

$$M \frac{\overline{V^2}}{2} = \frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2}kT$$

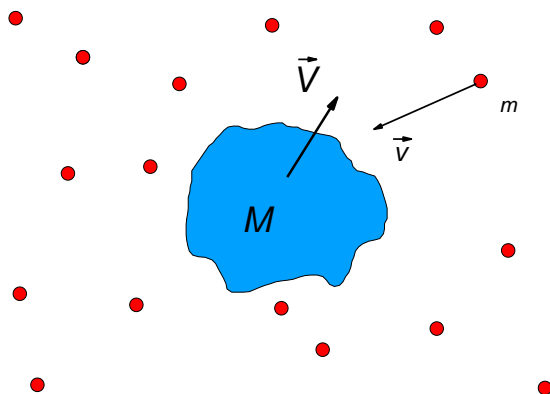


Рис. 2.3. Макроскопическая частица в молекулярной среде

Причем в рассмотренной задаче использовались только законы механики об упругом соударении тел и представления о молекулярном хаосе. Об отсутствии взаимодействия между молекулами нигде не говорилось, то есть данный газ не обязательно должна быть идеальным. Поэтому такое поведение макроскопических тел должно иметь место и для среды из реальных газов, в том числе и достаточно плотных, а также и для жидкой среды. Именно таким поведением гиганских «молекул» должны обладать взвешенные в газах и жидкостях частицы. О них пойдет ниже речь в разделах, посвященных броуновскому движению.

2.3. Распределение по скоростям движения: общий функциональный вид

По аналогии с (1.9) теперь напишем:

$$\begin{aligned}dW(v_x) &= f(v_x)dv_x, \\dW(v_y) &= f(v_y)dv_y, \\dW(v_z) &= f(v_z)dv_z.\end{aligned}$$

Здесь $f(v_x)$, $f(v_y)$ и $f(v_z)$ – соответствующие функции распределения. В силу хаотичности молекулярного движения каждая из этих функций зависит только от «своей» компоненты скорости и не зависит от других. Кроме того, из-за равноправности направлений вид этих функций один и тот же независимо от выбора аргумента v_x , v_y или v_z – поэтому для функциональной зависимости от проекций скоростей используется одно и то же обозначение f . Также выполняются нормировки вида (1.11):

$$\int f(v_x)dv_x = \int f(v_y)dv_y = \int f(v_z)dv_z = 1. \quad (2.8)$$

Введем вероятность $dW(\mathbf{v})$ иметь определенное значение вектора скорости \mathbf{v} . В декартовых координатах пространства скоростей она пропорциональна величине элемента объема $d\mathbf{v} = dv_x dv_y dv_z$ и функции распределения $g(\mathbf{v})$:

$$dW(\mathbf{v}) = g(\mathbf{v})d\mathbf{v}.$$

Здесь условие нормировки имеет вид

$$\int dW(\mathbf{v}) = \iiint g(\mathbf{v})d\mathbf{v} = 1$$

Из равновероятности направлений движения следует, что $g(\mathbf{v})$ должна быть функцией лишь абсолютного значения скорости:

$$g(\mathbf{v}) = g(v). \quad (2.9)$$

Движение относительно разных направлений системы координат в силу принципа молекулярного хаоса происходят независимо. Тогда в соответствии с принципом умножения вероятностей для независимых событий (см. (1.7)) имеем:

$$dW(\mathbf{v}) = dW(v_x)dW(v_y)dW(v_z).$$

Тогда получаем равенство

$$g(v) = f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z). \quad (2.10)$$

Возьмем логарифмы от обеих частей этого равенства и полученное новое равенство продифференцируем по v_x :

$$\frac{d \ln(g(v))}{dv} \cdot \frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{d \ln(f(v_x))}{dv_x}.$$

Далее, так как $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$, то

$$\frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{1}{2} \frac{2v_x}{\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}} = \frac{v_x}{v}.$$

Отсюда имеем

$$\frac{1}{v} \frac{d \ln(g(v))}{dv} = \frac{1}{v_x} \frac{d \ln(f(v_x))}{dv_x},$$

или

$$\frac{d \ln g(v)}{dv^2} = \frac{d \ln f(v_x)}{dv_x^2}$$

Аналогичные выкладки приводят к аналогичным выражениям и для проекций v_y и v_z . Тогда получаем группу равенств:

$$\frac{d \ln g(v)}{dv^2} = \frac{d \ln f(v_x)}{dv_x^2} = \frac{d \ln f(v_y)}{dv_y^2} = \frac{d \ln f(v_z)}{dv_z^2} \quad (2.11)$$

Величина $\frac{d \ln f(v_x)}{dv_x^2}$ зависит только от v_x , $\frac{d \ln f(v_y)}{dv_y^2}$ – только от v_y , а $\frac{d \ln f(v_z)}{dv_z^2}$ –

только от v_z . Но, так как переменные v_x , v_y , и v_z являются независимыми друг от друга, то равенство этих величин друг другу может иметь место тогда и только тогда, когда все они равны одинаковой для всех константе:

$$\frac{d \ln f(v_{x(y,z)})}{dv_{x(y,z)}^2} = \frac{d \ln g(v)}{dv^2} = \text{const}.$$

Как ниже станет понятно, эту константу удобно взять отрицательной. Обозначим ее $-\alpha$. Интегрирование (2.11) приводит тогда к результатам:

$$\ln g(v) = -\alpha v^2 + \text{const1}; \quad \ln f(v_{x(y,z)}) = -\alpha v_{x(y,z)}^2 + \text{const2},$$

где появляются постоянные интегрирования const1 и const2 . После потенцирования тогда имеем

$$g(v) = \frac{1}{Z'} \exp(-\alpha v^2); \quad f(v_{x(y,z)}) = \frac{1}{Z} \exp(-\alpha v_{x(y,z)}^2),$$

где $Z' = \exp(-\text{const1})$ и $Z = \exp(-\text{const2})$. Так как функции распределения должны с ростом аргумента убывать, то отсюда видно, что $\alpha > 0$.

Причем из (2.10) следует, что

$$Z' = Z^3.$$

Постоянная Z может быть найдена, если воспользоваться условием нормировки (2.8):

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} dv_{x(y,z)} \exp(-\alpha v_{x(y,z)}^2) \quad \left(= \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \right)$$

Это так называемый интеграл Эйлера-Пуассона (или Гауссов интеграл). Он вычисляется в приложении к настоящей главе, его значение дано в здесь в скобках. Окончательно

$$dW(v_{x(y,z)}) = f(v_{x(y,z)}) dv_{x(y,z)} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \exp(-\alpha v_{x(y,z)}^2) dv_{x(y,z)} \quad (2.12)$$

$$dW(\mathbf{v}) = g(v) d\mathbf{v} = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} \exp(-\alpha v^2) d\mathbf{v}$$

Эта формула устанавливает общий вид функциональной зависимости для функции распределения по скорости движения, эта зависимость имеет гауссову форму.

2.4. Связь с температурой, распределение Максвелла

Из (2.12) следует для среднеквадратичной скорости вдоль оси x :

$$\overline{v_x^2} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \exp(-\alpha v_x^2) dv_x = -\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \frac{d}{d\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha v_x^2) dv_x = -\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \frac{d}{d\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{1}{2\alpha}.$$

(Использован математический прием вычисления определенных интегралов путем дифференцирования по параметру.) Сравниваем полученное выражение с (2.7) и получаем, что

$$\alpha = \frac{m}{2kT}.$$

С учетом этого вместо (2.12) имеем:

$$dW(v_{x(y,z)}) = f(v_{x(y,z)})dv_{x(y,z)} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_{x(y,z)}^2}{2kT}\right)dv_{x(y,z)}. \quad (2.13)$$

Для вектора скорости тогда получаем:

$$dW(\mathbf{v}) = g(v)d\mathbf{v} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)d\mathbf{v} \quad (2.14)$$

(здесь опять использована теорема Пифагора в пространстве скоростей, $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$).

Напомним, что в декартовой системе координат в пространстве скоростей $d\mathbf{v} = dv_x dv_y dv_z$, и формула (2.14) представляет собой вероятность нахождения вектора скорости внутри малого параллелипипеда, показанного на рис. 1.1 (справа). В сферической системе координат элемент объема в пространстве скоростей $d\mathbf{v} = v^2 dv \sin\theta d\theta d\varphi$ – см. рис. 1.4. Тогда

$$dW(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)v^2 dv \sin\theta d\theta d\varphi; \quad (2.15)$$

Если направление движения нас не интересует, по углам θ и φ можно проинтегрировать, тогда получим распределение по модулю скорости v . Так как

$$\int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 4\pi,$$

То получаем

$$dW(v) = \int_{\theta \varphi} dW(\vec{v}) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)v^2 dv. \quad (2.16)$$

Это вероятность попадания вектора скорости внутрь шарового слоя, ограниченного радиусами v и $v + dv$.

Распределения (2.13-16) называются распределениями Максвелла. Схематически они изображены на рис. 2.4 для разных температур. При повышении температуры доля быстрых молекул возрастает. В соответствии с условиями нормировки площадь под кривой остается постоянной и равной единице.

Заметим, что распределение (2.15) разбивается на произведение распределения по модулю скорости $dW(v)$ (2.16) и по направлениям движения (1.14):

$$dW(\mathbf{v}) = dW(v)dW(\theta, \varphi) = dW(v) \frac{\sin \theta d\theta d\varphi}{4\pi} . \quad (2.17)$$

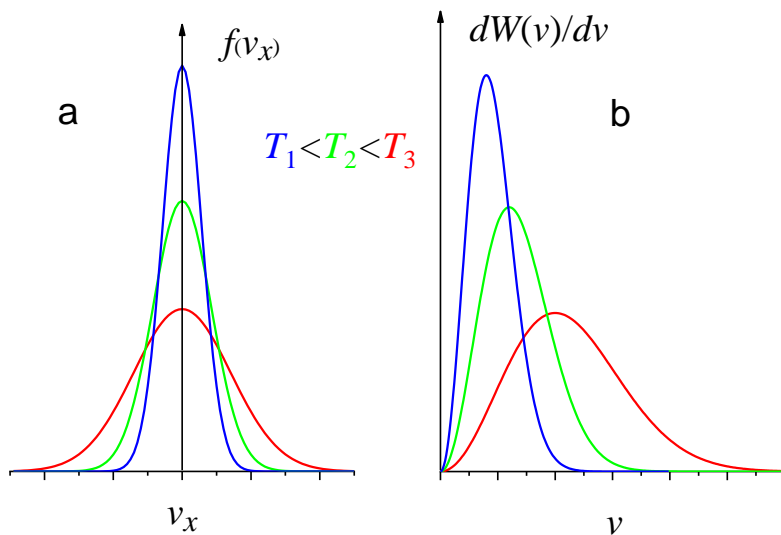


Рис. 2.4. Схематическое изображение функций $f(v_x)$ (а) и $dW(v)/dv$ (б).

2.5. Средние, среднеквадратичные и наиболее вероятные скорости молекул

Средняя скорость движения вдоль одной из координат, как уже говорилось, равна нулю из-за четности $f(v_{x(y,z)})$, среднеквадратичная скорость согласно (2.7) есть

$$\overline{v_{x(y,z)}^2} = \frac{kT}{m} .$$

Эта величина очевидным образом совпадает с дисперсией (1.6):

$$\overline{(v_{x(y,z)} - \overline{v_{x(y,z)}})^2} = \frac{kT}{m}.$$

Наконец, наиболее вероятная скорость движения вдоль одной из осей, соответствующая максимуму $f(v_{x(y,z)})$, равна нулю.

Теперь перейдем к распределению по величине абсолютного значения скорости (2.16). Здесь можно выделить функцию $dW(v) / dv \equiv \rho(v)$. Эта функция (см. рис. 2.5b) имеет максимум. Положение максимума находится из условия $\frac{d\rho(v)}{dv} = 0$, откуда определяется наиболее вероятная скорость v_m :

$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (2.18)$$

Проведем расчет средней скорости молекул (для краткости опять воспользуемся параметром $\alpha = m/2kT$).

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \int_0^{\infty} v dW(v) = 4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 \exp(-\alpha v^2) dv = -4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \frac{d}{d\alpha} \int_0^{\infty} v \exp(-\alpha v^2) dv = \\ &= -4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \frac{d}{d\alpha} \frac{1}{2\alpha} = \frac{2}{\sqrt{\pi\alpha}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Среднеквадратичная скорость $\sqrt{\overline{v^2}}$ с учетом (2.7) и равенств $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \overline{v^2} / 3$ есть

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}.$$

Эти результаты соберем в таблице:

Скорость движения вдоль одной оси	Наиболее вероятное значение, $v_{mx(y,z)}$	0
	Среднее значение, $\bar{v}_{x(y,z)}$	0
	Среднеквадратичное значение, $\sqrt{\overline{v_{x(y,z)}^2}}$	$\sqrt{\frac{kT}{m}}$
	Наиболее вероятное значение, v_m	$\sqrt{\frac{2kT}{m}}$

Абсолютная скорость трехмерного движения	Среднее значение, \bar{v}	$\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$
	Среднеквадратичное значение, $\sqrt{v^2}$	$\sqrt{\frac{3kT}{m}}$

Скорости v_m , \bar{v} , и $\sqrt{v^2}$ одного порядка и отличаются только близким к единице коэффициентом. Как мы убедимся впоследствии (п. 15.8), также они близки по порядку значений к скорости звука в газе. Для кислорода при комнатной температуре $\bar{v} = 4.4 \cdot 10^4$ см/с (скорость звука в кислороде $3.16 \cdot 10^4$ см/с).

2.6. Приложение: Гауссов интеграл (интеграл Эйлера-Пуассона)

Гауссовым интегралом (или интегралом Эйлера-Пуассона) называется определенный интеграл вида

$$I(\alpha) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx \quad (2.20)$$

Он рассчитывается с помощью следующего приема. Рассмотрим произведение двух одинаковых таких интегралов:

$$[I(\alpha)]^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha y^2) dy$$

Перепишем это произведение в виде двойного интеграла:

$$[I(\alpha)]^2 = \iint \exp(-\alpha x^2 + \alpha y^2) dx dy$$

С помощью замены переменных

$$x = r \cos \varphi$$

$$y = r \sin \varphi$$

этот двойной интеграл приводится к виду, который позволяет сразу получить ответ:

$$[I(\alpha)]^2 = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} \exp(-\alpha r^2) r dr = 2\pi \frac{1}{2\alpha}$$

Таким образом, интеграл равен

$$I(\alpha) = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

2.7. Приложение: Гамма-функция

Многие расчеты для идеального газа сводятся к интегралам вида

$$\Gamma(a) = \int_0^{\infty} x^{a-1} e^{-x} dx,$$

где a – действительное положительное число. Такой интеграл называется гамма-функцией (в общем случае величина a в гамма-функции может быть и комплексной с положительной действительной частью). Также этот интеграл называется еще гамма-функцией Эйлера и эйлеровым интегралом второго рода.

Если a является целым положительным числом, $a \equiv n$, то

$$\Gamma(n) = (n-1)!$$

Для гамма-функции известны соотношения:

$$\Gamma(a+1) = a\Gamma(a) \quad (\text{функциональное уравнение})$$

$$\Gamma(a)\Gamma(1-a) = \frac{\pi}{\sin(\pi a)} \quad (\text{формула дополнения})$$

Из формулы дополнения следует, что

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi},$$

откуда также получается интеграл Эйлера-Пуассона (2.20).

Глава 3. Молекулярные потоки, давление и уравнение состояния

3.1. Молекулярные потоки

Рассчитаем количество молекул, падающих на стенку сосуда, на некоторый ее плоский элемент площадью S (который может быть и сколь угодно малым – таким, чтобы возможная кривизна поверхности на наше рассмотрение не влияла). Ось z используемой системы координат пусть будет перпендикулярна этому элементу. Выберем только те молекулы, которые имеют близкие вектора скорости \mathbf{v} (то есть близкие направления и абсолютные значения скорости) – см. рис. 3.1; вероятность найти таковые есть $dW(\mathbf{v})$. На выделенный элемент S в течение времени T упадут молекулы с величиной проекции скорости v_z , то есть молекулы из показанного на рис. 2.1 наклонного параллелепипеда объемом STv_z . Умножение этого объема на произведение плотности n и вероятности иметь такую скорость $dW(\mathbf{v})$ дает искомое количество таких молекул:

$$dN(\mathbf{v}, S, T) = STv_z n dW(\mathbf{v}).$$

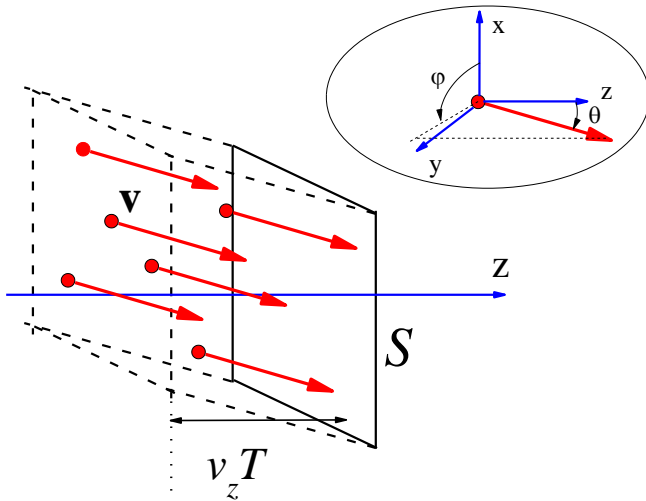


Рис. 3.1. Молекулы, падающие со скоростью \mathbf{v} на элемент поверхности площади S за время T .

Если это количество $dN(\mathbf{v}, S, T)$ разделить на S и T , получится количество $dJ(\mathbf{v})$ молекул, падающих в единицу времени на единицу площади:

$$dJ(\mathbf{v}) \equiv dN(\mathbf{v}, S, T) / S / T = v_z n dW(\mathbf{v}). \quad (3.1)$$

Эта величина называется дифференциальной плотностью потока молекул. С учетом (2.17) и (1.14) ее можно представить также в виде

$$dJ(\mathbf{v}) = v dW(v) n \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi}. \quad (3.2)$$

В декартовой системе координат (3.1) записывается как

$$dJ(\mathbf{v}) = v_z n dW(v_x) dW(v_y) dW(v_z)$$

Если движение вдоль осей x и y значения не имеет, то тогда это выражение можно проинтегрировать по $W(v_x)$ и $W(v_y)$. Оба интеграла дадут единицу и вместо $dJ(\mathbf{v})$ появится $dJ(v_z)$:

$$dJ(v_z) = n v_z dW(v_z) \int_0^1 dW(v_x) \int_0^1 dW(v_y) = n v_z dW(v_z) \quad (3.3)$$

(еще одно выражение для дифференциальной плотности потока).

Полным потоком или просто потоком молекул на некоторую поверхность называется их количество, падающее за единицу времени на единицу площади этой поверхности. Эта величина получается после интегрирования дифференциальной плотности (3.3) по положительным значениям v_z :

$$J = n \int_{v_z > 0} v_z dW(v_z) = n \int_0^{\infty} v_z f(v_z) dv_z = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{1}{4} n \bar{v}, \quad (3.4)$$

где использовано распределение Максвелла в виде (2.13), а \bar{v} определяется (2.19).

Из полученной формулы (3.4) для потока молекул в частности следует, что в равновесных условиях плотность молекул n во всех точках сосуда одинакова. Действительно, если бы это было не так, тогда из-за нескомпенсированности потоков в некоторых точках она бы уменьшалась, а в других увеличивалась.

3.2. Молекулярные пучки

Истекающие через малое отверстие в сосуде в вакуум молекулы называются молекулярным пучком – см. рис. 3.2. Малые размеры отверстия означают, что проходящие в отверстие молекулы не сталкиваются между собой. Тогда в проходящие через отверстие молекулы являются просто потоком молекул на это отверстие, и после выхода из сосуда молекулы сохраняют те скорости и направления движения, которые они имели в момент прохождения отверстия. Малость отверстия также означает, что истечение молекул из сосуда не нарушает в нем состояния равновесия.

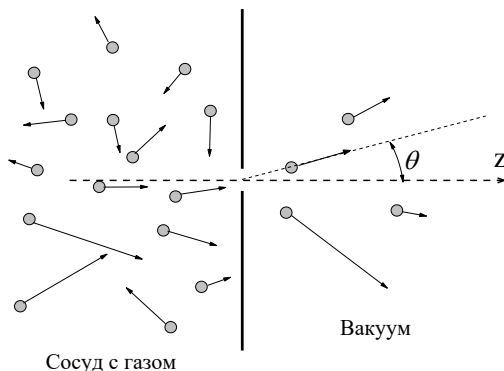


Рис. 3.2. Молекулярный пучок, истекающий из сосуда с газом в вакуум через малое отверстие.

В отличие от молекулярных потоков для молекулярных пучков важным является также движение в перпендикулярных оси отверстия направлениях. То есть возникает вопрос о вероятности $dW_J(\mathbf{v})$ найти после выхода из сосуда молекулу, летящую с данной скоростью и в данном направлении. Пусть углы θ и φ - углы обычной сферической системы координат – см. рис. 3.1. Учитывая, что $v_z = v \cos \theta$, и используя (2.17), тогда имеем дифференциальную плотность потока в сферической системе координат как

$$dJ(\mathbf{v}) = v n dW(v) \frac{\cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi}{4\pi}. \quad (3.5)$$

Отметим, что при интегрировании этого выражения по углам в пределах полусферы (угол θ меняется от 0 до $\pi/2$, угол φ от 0 до 2π) получается плотность потока молекул с данной величиной скорости в интервале от v до $v + dv$:

$$dJ(v) = \frac{1}{4} n v dW(v). \quad (3.6)$$

Полная плотность потока при этом получается после усреднения (3.6) по всем скоростям частиц, она совпадает с (3.4).

Для нахождения вероятности $dW_J(\mathbf{v})$ иметь в пучке скорость вблизи вектора \mathbf{v} необходимо дифференциальную плотность потока (3.5) разделить на полную плотность потока (3.4):

$$dW_J(\mathbf{v}) = \frac{dJ(\mathbf{v})}{J} = \frac{v}{\bar{v}} dW(v) \frac{\cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi}{\pi} \quad (3.7)$$

Полученное выражение можно представить в виде двух сомножителей, один из которых зависит только от абсолютной скорости v , а другой – только от углов θ и φ :

$$dW_J(\mathbf{v}) = dW_J(v) dW_J(\Omega),$$

где

$$dW_J(v) = \frac{v}{\bar{v}} dW(v) = \frac{1}{2} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) v^3 dv, \quad (3.8)$$

$$dW_J(\Omega) = \frac{1}{\pi} \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (3.9)$$

Причем каждое из этих распределений нормировано по отдельности на единицу, т. е.

$$\int_{v>0} dW_J(v) = 1, \quad \int_{0<\theta<\pi/2, 0<\varphi<2\pi} dW_J(\Omega) = 1.$$

Распределение (3.8) отличается от максвелловского распределения по абсолютным значениям скоростей (2.16) нормировочным множителем и дополнительным множителем v . Происхождение последнего связано с тем, что быстрые молекулы вылетают чаще. Поэтому и средняя скорость, и средняя энергия молекул в пучке больше средних в сосуде:

$$\bar{v}_J = \int v dW_J(v) = 3\sqrt{\frac{\pi kT}{8m}} = \frac{3\pi}{8}\bar{v}, \quad \bar{\varepsilon}_J = \frac{1}{2}m \int v^2 dW_J(v) = 2kT. \quad (3.10)$$

Видно, что разница средних значений энергии молекулы в пучке и сосуде составляет $kT/2$.

Отметим, что распределение по направлениям движения в пучке (3.9) уже не является равновероятным.

3.3. Давление идеального газа

Давление в сосуде с газом создается ударами молекул о его стенку. Заметим, что на молекулярном уровне надо говорить о взаимодействии молекулы газа с некоторой молекулой (атомом) стенки – с которой непосредственно происходит столкновение. При столкновении имеет место отталкивание электронных оболочек молекул газа и стенки. Здесь однако мы от этих деталей отвлекаемся и будем считать, что молекула сталкивается и идеально равной бесструктурной стенкой – как это показано на рис. 3.3.

Будем считать удары молекул о стенку абсолютно упругими. Ось, перпендикулярную стенке, обозначим за z . Сначала рассмотрим удар одной молекулы, налетающей на стенку под углом θ со скоростью v (рис. 3.3).

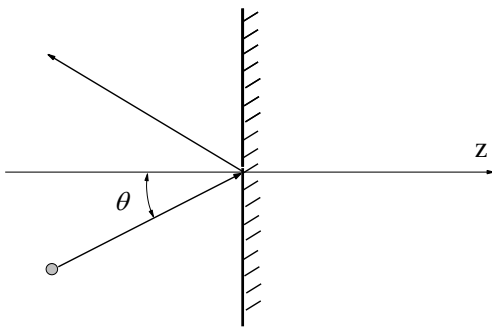


Рис. 3.3. Удар молекулы о стенку.

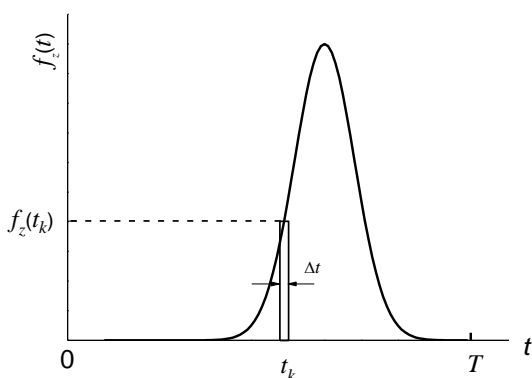


Рис. 3.4. Действующая на стенку при ударе молекулы сила в зависимости от времени.

Стенка при ударе молекулы испытывает в направлении оси x зависящую от времени силу $f_z(t)$ (для силы здесь используется то же обозначение, что и для функции распределения, что, однако, не должно привести к путанице), которая изменяется от нуля до некоторой максимальной величины в момент наиболее сильного контакта молекулы со стенкой и спадает опять до нуля после столкновения (рис. 3.4). Выберем некоторый интервал времени T , который превышает длительность столкновения, и рассчитаем среднюю действующую на данную молекулу в интервале от 0 до T силу. Если разбить интервал T на N малых отрезков времени $\Delta t = T/N$, в каждом из которых силу можно считать постоянной, то средняя сила будет определяться суммой типа (1.3), переходящей при бесконечном разбиении в интеграл:

$$\langle f_z(t) \rangle_T = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N f_z(t_k) = \frac{1}{N\Delta t} \sum_{k=1}^N f_z(t_k)\Delta t \cong \frac{1}{T} \int_0^T f_z(t)dt \quad (3.11)$$

Здесь вычисляется среднее по времени для одной конкретной молекулы, – оно обозначено угловыми скобками, – в этом отличие от усреднения вида (1.3), в котором вычислялось среднее по всем молекулам. Записав второй закон Ньютона для движения молекулы в виде $mdv_z(t) = -f_z(t)dt$ (импульс изменяется из-за силы противодействия со стороны стенки на молекулу, равной $-f_z(t)$), для среднего значения $\langle f_z(t) \rangle$ получим

$$\langle f_z(t) \rangle_T = -\frac{1}{T} m \int_{v_z(0)}^{v_z(T)} dv_z = \frac{2mv_z}{T}, \quad (3.12)$$

так как при упругом ударе $v_z(T) = -v_z(0)$; здесь и в дальнейшем $v_z(0)$ будем обозначать просто как v_z .

Выберем теперь на стенке сосуда некоторый элемент площади S . Согласно (3.3), на него за время T падают молекулы с данной скоростью v_x в количестве, равном

$$dN(v_z, S, T) = dJ(v_z)ST = STnv_z dW(v_z)$$

Эти молекулы действуют на данный элемент поверхности с учетом (3.12) с силой

$$dF_z(v_z) = \langle f_z(t) \rangle dN(v_z, S, T) = 2mv_z^2 SndW(v_z).$$

Полная действующая на стенку сила получается путем суммирования (то есть интегрирования) по всем молекулам:

$$F_z = \int_{v_z>0} dF_z(v_z) = 2mnS \int_{v_z>0} v_z^2 dW(v_z) = mn\overline{v_z^2} S.$$

(коэффициент 2 исчезает, потому что интегрирование по проекциям скорости производится не от $-\infty$, а от нуля). Отсюда давление равно

$$p = F_z / S = mn \overline{v_z^2} \quad (3.13)$$

Далее, по теореме Пифагора в пространстве скоростей $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, и из равновероятности разных направлений следует, что

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{\overline{v^2}}{3}.$$

Поэтому для давления можно написать

$$p = \frac{2}{3} n \frac{\overline{mv^2}}{2}. \quad (3.14)$$

Таким образом, давление пропорционально плотности газа и средней кинетической энергии молекул.

Давление измеряется в системе СГС в дин/см², в системе СИ – в ньютон/м². Последняя единица называется также паскалем (Па). Есть внесистемные единицы. 1 бар = 10⁶ дин/см² = 10⁵ Па (0.1 МПа). Численно бар близок к нормальному атмосферному давлению. Давление в 760 мм рт. ст. (стандартная или техническая атмосфера) соответствует 1,013 бар. Есть еще техническая атмосфера, соответствующая давлению в 1 кгс/см², она равна 0,98 бар.

2.4. Уравнение состояния идеального газа

Вспомним (2.7):

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} kT$$

и подставим эту формулу в уравнение для давления (3.13). Получим

$$p = nkT. \quad (3.15)$$

Это уравнение называется уравнением состояния идеального газа.

В практических применениях удобно молекулы считать в молях. Введем так называемую универсальную газовую постоянную $R = N_A k$, ($R = 8,31 \cdot 10^7$ эрг/(моль·К) = 8,31 Дж/(моль·К)). Заменив полное число молекул соотношением $N = \frac{M}{\mu} N_A$, где M – вес в граммах рассматриваемого объема газа, μ – молекулярный вес в граммах (грамм-моль), и используя выражение для плотности (1.1), вместо (3.15) получим

$$pV = \frac{M}{\mu} RT. \quad (3.16)$$

Это уравнение называется уравнением Клапейрона – Менделеева.

Различные частные случаи уравнения (3.16) также имеют свои названия, что связано с тем, что исторически они были открыты чисто экспериментальным путем раньше. Перечислим их.

При постоянной температуре имеет место закон Бойля – Мариотта:

$$pV = \text{const.}$$

При постоянном объеме – закон Шарля:

$$p = \text{const } T.$$

При постоянном давлении – закон Гей-Люссака:

$$V = \text{const } T.$$

Также имеет место закон Авогадро:

$$n = \frac{p}{kT}$$

(число частиц в единице объема зависит от давления и температуры, но не зависит от природы самих частиц). Согласно этому закону 1 грамм-моль газа заполняет объем 22,4 л при атмосферном давлении и $T = 300$ К.

Глава 4. Распределение Больцмана

4.1. Барометрическая формула

Рассмотрим газ, находящийся в поле сил тяжести. Пусть ось z системы координат направлена вертикально вверх, параллельно полю (рис. 4.1). Выберем некоторый горизонтальный слой с площадью S и малой толщиной dz . Разность сил, действующих на этот слой снизу и сверху, определяется разностью величин давления, которое является функцией z :

$$dF = (p(z) - p(z + dz))S = -Sdp(z).$$

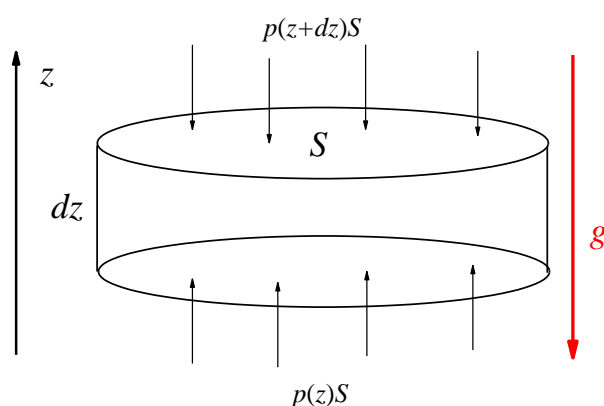


Рис. 4.1. Горизонтальный слой газа в поле сил тяжести

Эта разность компенсирует вес dG этого слоя. Введем плотность газа $n(z)$, которая может зависеть от z . Если слой тонкий, можно пренебречь изменением $n(z)$ в его пределах. Тогда

$$dG = mn(z)gSdz$$

Приравнявая dF и dG , получим:

$$dp(z) = -mn(z)gdz.$$

Если газ идеальный, то $p(z) = n(z)kT$, и это выражение приводится к виду:

$$\frac{dn(z)}{n(z)} = -\frac{mg}{kT} dz.$$

Интегрируя, получим зависимость плотности от высоты:

$$n(z) = n(0) \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right). \quad (4.1)$$

Отсюда следует так называемая барометрическая формула

$$p(z) = p(0) \exp(-mgz/kT). \quad (4.2)$$

4.2. Газ в сосуде

В качестве примера рассмотрим следующую задачу. Пусть газ находится внутри сосуда с постоянным сечением S и высотой h – см. рис. 4.2. Полное число молекул N в этом сосуде есть

$$N = \int_0^h n(z) S dz = n(0) S \frac{kT}{mg} \left(1 - \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) \right).$$

Отсюда определяется $n(0)$ как

$$n(0) = \frac{N}{S} \frac{mg}{kT} \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right)}. \quad (4.3)$$

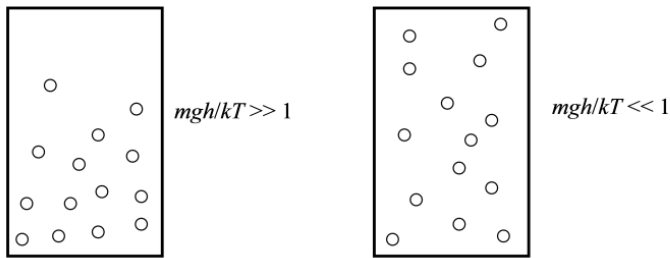


Рис. 4.2. Иллюстрация к формуле (4.3).

Рассмотрим два предельных случая. При $mgh/kT \gg 1$ получается, что $n(0) = \frac{N}{S} \frac{mg}{kT}$ и из (4.1) следует, что $n(z) \approx \frac{N}{S} \frac{mg}{kT} \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)$, то есть плотность молекул экспоненциально убывает с высотой – см. рис. 4.2 (слева). При обратном неравенстве, $mgh/kT \ll 1$, имеем $n(0) \approx \frac{N}{Sh}$ и тогда $n(z) \approx n(0) \approx \frac{N}{Sh}$. Это означает, что распределение молекул по высоте в сосуде близко к однородному – см. рис. 4.2 (справа).

Равенство $mgh = kT$ имеет место при высоте $h_0 = kT/mg$. Для комнатной температуры для молекул воздуха $h_0 \approx 10$ км. Это означает, что в обычных лабораторных исследованиях эффектами зависимости плотности и давления газа от высоты содержащего его сосуда можно пренебречь.

Необходимо подчеркнуть, что формулы (4.1) и (4.2) применимы только к изотермическим условиям. В земной атмосфере с высотой температура сильно падает.

Далее, воздух представляет собой смесь газов, молекулы которых имеют различную массу. В соответствии с формулой (4.1) состав атмосферы должен резко изменяться с высотой: относительная концентрация легких газов должна увеличиваться. Измерения состава воздуха на разных высотах однако показали, что относительные концентрации не меняются. Причиной этого является интенсивная конвекция, которая в пределах тропосферы приводит к выравниванию состава воздуха по высоте.

4.3. Распределение Больцмана

Формулу (4.1) представим в виде

$$n(z) = n(0) \exp\left(-\frac{U(z)}{kT}\right), \quad (4.4)$$

где

$$U(z) = mgz$$

есть потенциальная энергия молекулы в поле сил тяжести.

Распределению (4.4) можно придать несколько иной вид. Опять рассмотрим газ с числом молекул N внутри вертикального сосуда с постоянным сечением S . Вероятность обнаружить молекулу в слое толщиной dz на высоте z определяется долей $dW(z)$ таких молекул от общего числа:

$$dW(z) = \frac{n(z)Sdz}{N}. \quad (4.5)$$

Отсюда, используя (4.4), можно написать, что

$$dW(\vec{r}) = \frac{n(0)}{N} \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}\right) d\mathbf{r} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}\right) d\mathbf{r}, \quad (4.6)$$

где $d\mathbf{r} = Sdz$ есть элемент объема, вместо $U(z)$ используется зависимость $U(\mathbf{r})$, а $1/Z \equiv n(0)/N$ – нормировочный множитель.

Формула (4.6) определяет вероятность нахождения молекул в точке пространства \mathbf{r} в поле сил тяжести внутри малого объема $d\mathbf{r}$. Ее можно обобщить для произвольного типа взаимодействия (т. е. не обязательно гравитационного) и любого вида пространственной зависимости потенциальной энергии $U(\mathbf{r})$, (т. е. не обязательно приводящей к однородному внешнему полю). Действительно, для использованного выше условия механического равновесия характер взаимодействия не важен, а для любого неоднородного поля можно рассмотреть такой малый объем газа, в котором это поле является однородным. Ограничением здесь является только консервативный характер действующих сил, т. е. таких сил, для которых их работа при движении по замкнутому контуру равняется нулю – только для них можно ввести потенциальную энергию, зависящую от положения в пространстве.

Распределение (4.6) для молекул идеального газа называется распределением Больцмана. Нормировочная постоянная в (4.6) Z находится из условия, что полная вероятность обнаружить молекулу $\int dW(\mathbf{r})$ равна единице, т. е.

$$Z = \int \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}\right) d\mathbf{r}. \quad (4.7)$$

Величина Z называется статистической суммой (статсуммой).

Отметим, что формулу (4.5) можно понимать и как «одномерное» распределение вероятностей, в котором используется только координата z (именно такую ситуацию мы имели, рассматривая вертикальный сосуд с постоянным сечением S). В таком распределении малый элемент одномерного «объема» в (4.6) есть $d\mathbf{r} = dz$, а соответствующая величина статсуммы Z' связана с величиной Z трехмерного распределения (4.6) соотношением $Z' = Z/S$.

4.4. Центрифугирование, разделение изотопов

Центрифугирование нашло широкое применение в промышленности для фракционирования жидкостей, разделения изотопов и др. Также оно используется в научных исследованиях как эффективный способ разделения близких по молекулярному весу или плотности веществ. Рассмотрим этот процесс количественно. На рис. 4.3 схематически показан цилиндрический сосуд с газом, вращающийся с угловой скоростью ω .

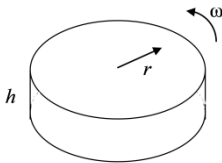


Рис. 4.3. Схематическое изображение центрифуги.

В системе отсчета, связанной с центрифугой, объект исследования находится в равновесии, и к нему можно применить распределение Больцмана. В этой системе отсчета на частицы действует направленная в сторону радиус-вектора \mathbf{r} (см. рис. 4.4) центробежная сила $F(r) = m\omega^2 r$, где ω - угловая скорость вращения. Потенциальная энергия частицы в поле действия этой силы равна

$$U(r) = -\int_0^r F(r') dr' = -\int_0^r m\omega^2 r' dr' = -\frac{1}{2} m\omega^2 r^2.$$

Для цилиндрической симметрии элемент объема равен $2\pi r h dr$, где h – высота цилиндра центрифуги, и распределение Больцмана (4.6) имеет вид

$$dW(r) = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}\right) 2\pi h r dr.$$

С другой стороны, так как $dW(r) = \frac{1}{N} n(r) 2\pi h r dr$, где $n(r)$ - плотность (концентрация) частиц на расстоянии r , N - полное число частиц, то отсюда имеем:

$$n(r) = \frac{N}{Z} \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}\right) = n(0) \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}\right).$$

(Величины Z и соответственно $n(0)$ для сосуда некоего радиуса R находятся из условия равенства величине N полного числа частиц в сосуде).

Полученное соотношение для $n(r)$ указывает на возможность использования центрифугирования для разделения смесей, состоящих из частиц с разной массой. Из этого соотношения следует, что у боковой стенки центрифуги концентрация тяжелых частиц относительно выше, а в ее центре выше концентрация легких частиц.

Центрифугирование было использовано для обогащения урана. Уран состоит в основном из двух изотопов – ^{238}U (99,28 % природного содержания) и ^{235}U (0,71 %). Способностью к ядерным реакциям деления обладает только изотоп ^{235}U . Обогащение урана этим изотопом осуществлялось путем его фторирования с образованием газообразного UF_6 и последующего многократного центрифугирования.

4.5. Опыты Перрена по определению константы Авогадро

В начале XX века массы молекул m были неизвестны – как неизвестны были и константы Авогадро N_A и Больцмана k . Эти величины связаны между собой попарно через найденные из опытов молекулярный вес μ и газовую постоянную R простыми соотношениями: $mN_A = \mu$ и $kN_A = R$.

Французский ученый Перрен (J. В. Perrin) в 1908 – 1911 гг. провел серию опытов по наблюдению распределения Больцмана с помощью обычного оптического микроскопа. Конечно, это распределение для молекул наблюдать нельзя – они имеют очень малые размеры порядка нескольких ангстрем (доли нанометра). Обычный оптический микроскоп имеет ограничение по размерам в виде так называемого дифракционного предела, который равен половине длины волны излучения и для видимого света составляет примерно 200 нм. Перрен в своих опытах воспользовался тем обстоятельством, что, как это было показано в п. 2.2, взвешенные в воздухе или жидкости частицы микронных размеров обладают механическими свойствами молекул: эти частицы, как и молекулы, находятся в непрерывном хаотическом движении. Зная массу M макроскопической частицы, тогда можно из вида распределения с помощью формулы (4.1) определить константу Больцмана k .

Основная трудность в реализации такого эксперимента состояла в том, чтобы найти такие частицы, которые одновременно были бы настолько малыми, чтобы как молекулы за счет хаотического теплового движения могли подниматься на высоту много большую их размеров, и настолько большими, чтобы можно было их визуально наблюдать и взвесить. Образно говоря, эти частицы должны одновременно принадлежать и к микроскопическому невидимому миру молекул и нашему доступному для наблюдений

макромиру. Причем, как и молекулы, эти частицы все должны быть одинакового размера и веса.

Перрен в качестве таких частиц использовал взвешенные в воде «зернышки» гуммигута – древесной смолы одной из пород тропических деревьев. Размер зернышек был примерно одинаковым – диаметром около 0,37 мкм. Чтобы добиться такой однородности, Перрен в течение нескольких месяцев обрабатывал исходную взвесь гуммигута многократным центрифугированием. Масса M частиц была определена исходя из измеренного ее размера (с помощью микроскопа для зернышек гуммигута, в безводных условиях плотно лежащих в виде монослоя на твердой поверхности) и ее плотности, найденной для массивного количества гуммигута.

Ячейка для наблюдения в его опытах представляла собой плоскую ванночку глубиной около 100 мкм – см. рис. 4.4, в центре которой под покровным стеклом помещалась взвесь в воде зернышек гуммигута. Объектив микроскопа был очень сильного увеличения с малой глубиной фокуса, так что одновременно можно было видеть только частицы в слое глубиной порядка 1 мкм. Фокусируя микроскоп на разные глубины, можно было сосчитать число видимых частиц в разных слоях и определить отношение концентраций этих частиц. Разность высот измерялась микрометрическим винтом микроскопа.

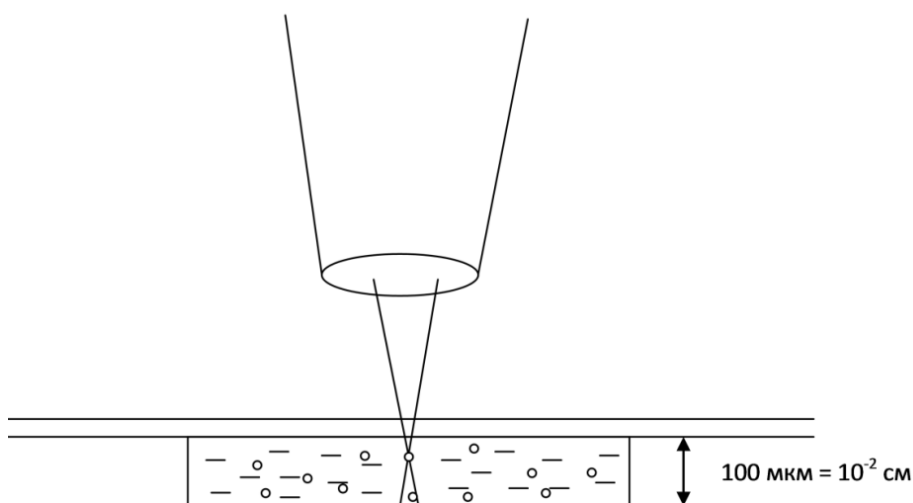


Рис. 4.4. Схема опыта Перрена

Найденное Перреном распределение по высотам хорошо согласовывалось с формулой (4.1)

$$n(z) = n(0) \exp\left(-\frac{Mgz}{kT}\right).$$

Из сопоставления концентраций на разных высотах была найдена константа Больцмана k . Соответственно, тогда становится известной и константа Авогадро N_A . Зная эту константу и молекулярный вес некоторого вещества в граммах, можно определить и массу молекул этого вещества. Таким образом было проведено впервые «взвешивание» молекул.

В заключение отметим, что выбор подходящего размера частиц зажат в очень узких пределах. Ограничение сверху на размер определяется тем, что характерная высота в Больцмановском распределении $h_0 = kT/Mg$ может оказаться настолько малой, что наблюдать изменения плотности частиц с высотой не удастся (в пределе все частицы просто будут лежать на дне). Это ограничение записывается как $h_0 \gg d$, где d – размер частицы. Для сферической частицы диаметра d ее масса $m = \frac{\pi}{6} \rho d^3$, где ρ – плотность. Будем считать, что h_0 как минимум больше $10d$. Тогда получаем, что

$$h_0 = \frac{kT}{(\pi/6)\rho d^3 g} > 10d \quad \text{или} \quad d < \left(\frac{kT}{(5\pi/3)\rho g} \right)^{1/4} \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ см (0.5 мкм)}.$$

(для $T = 300$ К и $\rho = 1$ г/см³). Плотность ρ можно эффективно уменьшить, если использовать взвешенные в жидкости частицы. Из-за выталкивающей силы вместо ρ тогда надо использовать разность $\rho - \rho_0$, где ρ_0 – плотность растворителя. Тогда указанную оценку максимальной величины d можно повысить примерно до 1 мкм. Таким образом, частицы размером более 1 мкм будут уже слишком большие: как молекулы видимым образом они вести себя уже не будут. Минимальный же размер доступных для исследования частиц определяется физическим разрешением оптического микроскопа – полупериодом волны видимого света. Видимый свет принадлежит к диапазону длин волн 0,3—0,7 мкм.

Близость полученных оценок максимальной и минимальной величин d является счастливой случайностью, которая и позволила Перрену провести «взвешивание» молекул.

4.6. Диэлектрическая поляризация

Молекулы являются полярными, если они состоят из несимметрично расположенных атомов с разной электроотрицательностью. Примерами являются молекулы HCl, CH₃Cl, H₂O. На каждом атоме в таких молекулах может находиться некоторый положительный или отрицательный заряд. В целом же молекулы электронейтральны (если не рассматривать заряженные ионы), то есть в сумме для всей молекулы заряд равен нулю.

При наложении электрического поля на состоящие из полярных молекул вещества возникает макроскопический дипольный момент, это явление называется электрической поляризацией. (Так как молекулярные системы являются диэлектриками – то есть не проводят электрический ток – то это явление называется также диэлектрической поляризацией.) Макроскопический дипольный момент обусловлен тем, что ориентация диполей по полю и против поля осуществляется с разной вероятностью. Эта вероятность описывается распределением Больцмана. Рассмотрим этот эффект количественно.

Для электронейтральной системы зарядов e_i в электростатике вводится понятие вектора дипольного момента (или просто вектора диполя):

$$\mathbf{q} = \sum e_i \mathbf{r}_i$$

Легко убедиться, что при условии $\sum e_i = 0$ (условие электронейтральности) дипольный момент не зависит от выбора начала системы координат.

Если заряда всего два, $+e$ и $-e$ (как например в HCl), то тогда вектор \mathbf{q} направлен от отрицательного заряда к положительному, для него $\mathbf{q} = e\mathbf{d}$ (принимаем, что $e > 0$), где \mathbf{d} – вектор, соединяющий два заряда, как это показано на рис. 4.5.

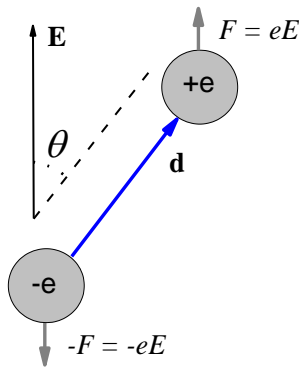


Рис. 4.5. Электрический диполь во внешнем электрическом поле.

Легко получить выражение для потенциальной энергии диполя во внешнем электрическом поле. Энергия одиночного заряда определяется его произведением на потенциал электрического поля $\varphi(\mathbf{r})$ в точке расположения заряда \mathbf{r} . В однородном поле с напряженностью \mathbf{E} потенциал $\varphi(\mathbf{r}) = -\mathbf{r}\mathbf{E}$. Тогда потенциальная энергия диполя

$$U = \sum_i e_i \varphi(\mathbf{r}_i) = -\sum_i e_i \mathbf{r}_i \mathbf{E} = -\mathbf{q}\mathbf{E} = -qE \cos \theta \quad , \quad (4.8)$$

где θ - угол между векторами \mathbf{q} и \mathbf{E} (см. рис. 4.5 для случая диполя из двух атомов). Таким образом, потенциальная энергия зависит от ориентации диполя относительно электрического поля. Заметим, что в однородном электрическом поле действующая на электронейтральную систему суммарная сила равна нулю, то есть потенциальная энергия диполя от трансляционного его перемещения не зависит.

Тогда для газа, состоящего из дипольных молекул, в направленном вдоль оси z электрическом поле вероятность нахождения дипольной молекулы с данной ориентацией θ в сферической системе координат согласно распределению Больцмана (4.6) дается выражением:

$$dW(\mathbf{r}) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}\right) d\mathbf{r} = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{qE}{kT} \cos \theta\right) d\mathbf{r} \quad (4.9)$$

Положение дипольной молекулы в пространстве определяется 5-ю координатами: 3-мя для положения молекулы и 2-мя для полярного и азимутального углов θ и φ , определяющие направление вектора \mathbf{q} . В настоящей задаче энергия молекулы зависит только от угла θ . Так как от остальных координат ничего не зависит, по ним формулу (4.9) можно проинтегрировать; интеграл же по каждой из переменных в силу их независимости равен единице.¹ В таком случае элемент пространства $d\mathbf{r}$ можно понимать как элемент пространства пониженной размерности – см. конец п. 4.3, – в котором элементарный объем $d\mathbf{r}$ определяется (1.15):

$$d\mathbf{r} = dW_{axial}(\theta) = \frac{1}{2} \sin \theta d\theta.$$

(Интеграл по θ от 0 до π здесь также равен единице). Вместо нормировочной константы Z в (4.9) тогда появится константа Z' . Введем для краткости еще параметр $\alpha = \frac{qE}{kT}$, тогда вместо (4.9) имеем

$$dW(\theta) = \frac{1}{Z'} \exp(\alpha \cos \theta) \frac{1}{2} \sin \theta d\theta$$

Статсумма Z' находится из условия нормировки:

$$Z' = \frac{1}{2} \int_0^\pi \exp(\alpha \cos \theta) \sin \theta d\theta = -\frac{1}{2} \int_1^{-1} \exp(\alpha \cos \theta) d \cos \theta = \frac{1}{2\alpha} (e^\alpha - e^{-\alpha}).$$

И в итоге получаем распределение по углам θ в виде

$$dW(\theta) = \frac{\alpha}{e^\alpha - e^{-\alpha}} \exp(\alpha \cos \theta) \sin \theta d\theta. \quad (4.10)$$

Все молекулы газа дают суммарный дипольный момент \mathbf{Q} . Для газа, занимающего объем V , нас интересует удельный дипольный момент \mathbf{Q}/V . Так как проекции дипольных моментов разных молекул на оси x и y лабораторной системы координат взаимно компенсируются, вклад в \mathbf{Q} дают только проекции дипольных моментов на ось z ; они равны $q \cos \theta$. Соответственно вектор \mathbf{Q}/V имеет только составляющую вдоль оси z :

$$Q_z/V = \frac{N}{V} \int q \cos \theta dW(\theta) = qn \frac{\alpha}{e^\alpha - e^{-\alpha}} \int_0^\pi \exp(\alpha \cos \theta) \cos \theta \sin \theta d\theta = nqL(\alpha), \quad (4.11)$$

где N – число молекул, n – плотность, а

$$L(\alpha) = \coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha} = \frac{e^\alpha + e^{-\alpha}}{e^\alpha - e^{-\alpha}} - \frac{1}{\alpha}$$

¹ То же самое относится к распределению по скоростям движения молекулы

есть так называемая функция Ланжевена.

Разные молекулы газа имеют по-разному направленные дипольные моменты – см. рис. 4.6а. Однако их направления имеют разные вероятности – что и приводит к появлению ненулевого суммарного дипольного момента Q .

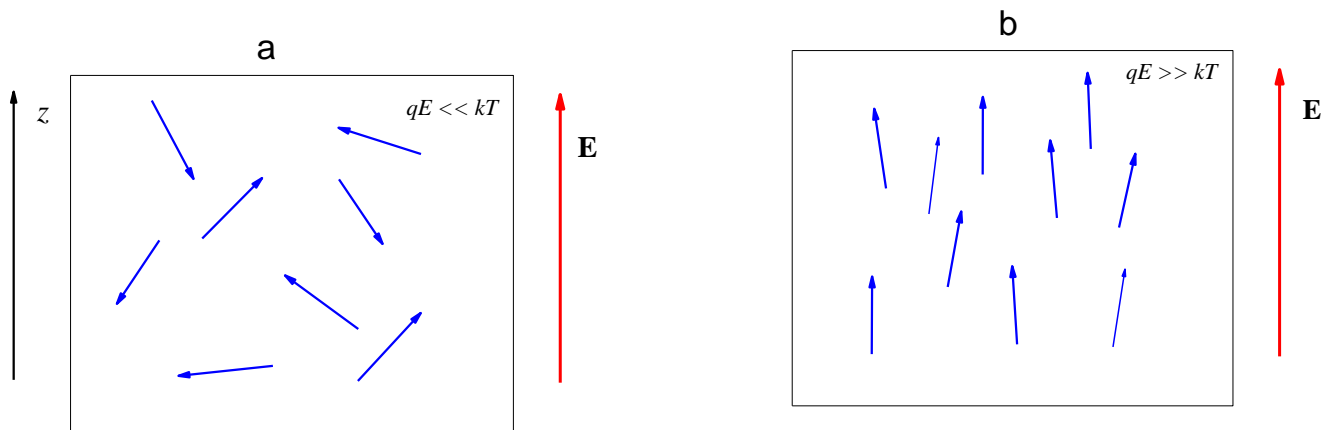


Рис. 4.6. Электрические диполи в газе в слабом (а) и сильном (б) электрических полях.

Так как $L(\alpha) > 0$, равновесная поляризация газа направлена вдоль поля. Ее величина согласно этой формуле является функцией напряженности и температуры. Предельные значения функции $L(\alpha)$ равны

$$L(\alpha) = \begin{cases} 1 & \alpha \gg 1, \\ \frac{\alpha}{3} = \frac{q}{3kT} E & \alpha \ll 1. \end{cases}$$

Отсюда следует, что если $\alpha \gg 1$, то тогда $Q_z/V = qn$. В этом случае все индивидуальные дипольные моменты направлены приблизительно вдоль электрического поля – см. рис. 4.6б.

Дипольный момент многих молекул (HCl , H_2O и др.) имеет порядок 10^{-18} эл.-ст. ед. Для этих значений величина α мала при всех температурах, при которых газы еще не конденсируются, и во всех практически достижимых полях. Таким образом, в реальных условиях ориентирующее действие поля является слабым, то есть $\alpha \ll 1$. Тогда

$$Q_z/V = \chi E, \quad (4.12)$$

где

$$\chi = \frac{nq^2}{3kT}$$

есть диэлектрическая восприимчивость, или поляризуемость газа.

Выражение (4.12) соответствует линейному росту поляризации с напряженностью поля E . Обратная пропорциональность температуре для восприимчивости χ называется законом Кюри. При повышении температуры газа степень ориентированности его дипольных молекул уменьшается за счет теплового движения.

4.7. Замечания о поляризуемости конденсированной фазы, жидкие кристаллы, диэлектрический нагрев воды

Эксперименты показывают, что зависимость (4.12) для суммарной поляризации вида

$$Q_z/V = \chi E$$

имеет место не только для газов, но также и для жидкостей – в частности, для воды. Для жидкостей для определения восприимчивости χ используются экспериментальные подходы. Электрической поляризацией молекул определяется ряд важных явлений в электродинамике диэлектриков. Так, из-за нее возникает фундаментальное понятие диэлектрической проницаемости ε среды, на которую уменьшается величина электрического поля зарядов. В курсе электродинамики показывается, что $\varepsilon = 1 + 4\pi\chi$ (в системе СГСЕ). Электрической поляризацией также определяются оптическая плотность в прозрачных средах, явления сегнетоэлектричества и пьезоэлектричества.

Поляризация жидких кристаллов. По-особому происходит процесс электрической поляризации в жидких кристаллах. В этих веществах молекулы из-за близкого их контакта и вытянутой (или сплюснутой формы) могут ориентироваться только коллективным образом, то есть большим кластером. Дипольные моменты отдельных молекул q тогда складываются и достигают макроскопических значений Nq , где N – число молекул в кластере молекул данного жидкого кристалла. Тогда даже в слабых электрических полях оказывается, что молекулы ориентируются по полю, как на рис. 4.6б.

Ориентация молекул в жидком кристалле определяет его оптические свойства (поляризацию проходящего света). Изменение оптических свойств при приложении электрического поля лежит в основе принципа действия жидкокристаллических дисплеев (ЖКД). ЖКД состоят из большого количества ячеек, обладающих свойством изменять свою прозрачность при наложении на них электрического поля. На рис. 4.7 схематически показана реализация одного из возможных принципов работы ЖКД, когда электрическое поле направлено параллельно плоскости подложки ячейки, совокупность которых и формирует дисплей. В отсутствие электрического поля молекулы в жидкокристаллической ячейке ориентируются благодаря специальной обработке подложки, на которую это вещество нанесено (например, такой обработкой может быть покрытие поверхности подложки параллельными бороздками). При наложении же электрического поля происходит переориентация молекул в направлении электрического поля. Падающий перпендикулярно подложке свет меняет из-за этого свою поляризацию, из-за чего жидкокристаллическая ячейка меняет свою прозрачность. При подсветке ячейки светом разной длины волны при этом ячейка окрашивается соответствующим цветом, что и приводит к появлению цветного изображения.

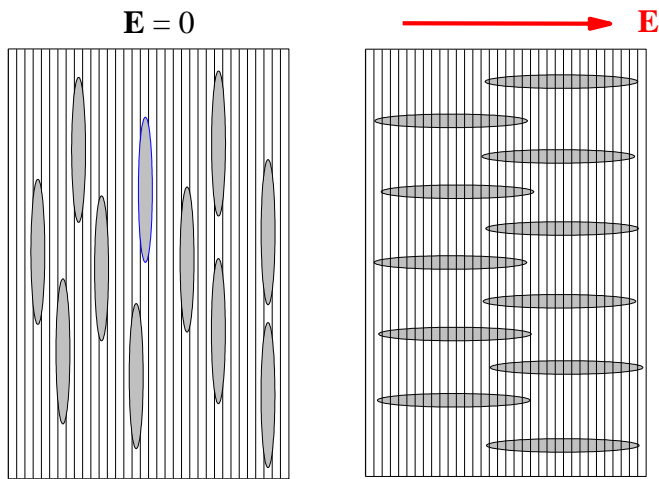


Рис. 4.7. Слева: жидкий кристалл на поверхности подложки ориентируется в определенном направлении. Справа: кристалл переориентируется в направлении приложенного электрического поля.

На рис. 4.8 представлена более подробно работа жидкокристаллической ячейки в технологии IPS (In-Plane Switching).

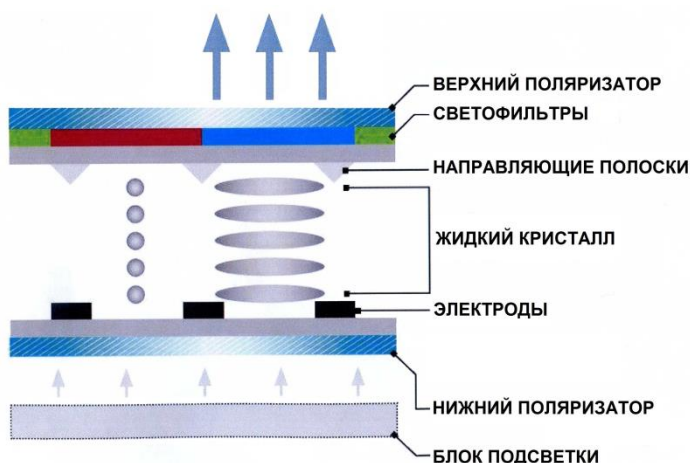


Рис. 4.8. Схематическое представление жидкокристаллической IPS ячейки. Верхний и нижний поляризаторы расположены перпендикулярно друг другу, и при отсутствии напряжения на электродах свет через ячейку не проходит. При подаче напряжения молекулы поворачиваются и меняют поляризацию света.

Диэлектрический нагрев воды. В конденсированной фазе явление электрической поляризации приводит к еще одному важному технологическому применению. При включении электрического поля молекула разворачивается, приобретая более выгодную с точки зрения потенциальной энергии ориентацию – см. рис. 4.5, на котором показаны действующие на молекулу силы. Для осуществления этого поворота молекула получает от электрического поля дополнительную энергию, которая при столкновениях с другими молекулами переходит в тепло – см. рис. 4.9. Если постоянно менять направление электрического поля, что технически удобно осуществлять по гармоническому закону, возникнет стационарный процесс выделения тепла. Это тепло способно привести к нагреву системы. Это явление называется *диэлектрическим нагревом*, оно используется для нагревания конденсированных сред – обычно жидкой воды.

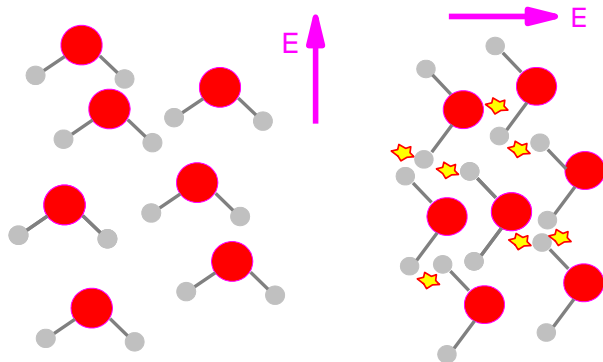


Рис. 4.9. Переориентация молекул воды при изменении направления электрического поля, с переходом электрической энергии в тепло при соударениях.

В воде молекулы из-за постоянного теплового движения и столкновений с соседями постоянно меняют свою ориентацию. Оптимальной частотой переключения направления электрического поля (частотой гармонических его осцилляций) является как раз эта частота переориентаций молекул в среде – тогда две частоты будут находиться как бы «в резонансе» друг другом. (Хорошая аналогия – качели надо раскачивать в такт их свободным колебаниям.) Экспериментально измеренной частотой переориентаций молекул воды является частота порядка 10^{10} гц (10 ГГц). Такие частоты принадлежат к так называемому СВЧ- или микроволновому диапазону.

Используемые повседневно в быту на основе явления диэлектрического нагрева устройства называются *микроволновыми печами*. В этих печах осуществляется нагрев полярных молекул воды. Для уменьшения эффектов проводимости и в силу также чисто технических причин в микроволновых печах используется частота 2,45 ГГц. Явление диэлектрического нагрева используется также в различных технологических процессах в промышленности.

Глава 5. Распределение Максвелла-Больцмана

5.1. Распределение Больцмана как следствие распределения Максвелла

Распределение Больцмана (4.6) и Максвелла (2.13-14) имеют схожий вид – в обоих случаях функция распределения экспоненциально зависит от отношения энергии молекулы к kT . Только в первом случае речь идет о потенциальной энергии, а во втором – о кинетической. Из закона сохранения энергии следует, что одна форма энергии переходит в другую. Тогда можно предположить, что эти два распределения взаимосвязаны и что из одного распределения можно вывести другое.

Следуя этой предположению, выведем из распределения Максвелла распределение Больцмана. Рассмотрим столб газа, находящийся в поле силы тяжести с ускорением g , при постоянной температуре T – см. рис. 5.1. Вертикальную координату обозначим за z . Распределение молекул по скоростям, как мы видели выше, возникает из-за возникающего при столкновениях молекулярного хаоса. Так как силы взаимодействий между молекулами при их столкновении на много порядков больше силы тяжести ($e^2 / r_{atom}^2 \gg mg$), наличие последней на скорости молекул после столкновений никак не влияет. Поэтому функция распределения по скоростям на разных высотах при одинаковой температуре должна иметь одинаковый вид.

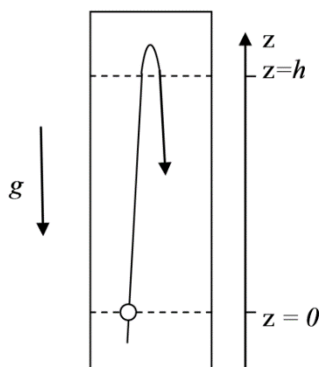


Рис. 5.1. Движение молекулы в поле сил тяжести.

Будем считать, что молекулы, стартующие с плоскости $z = 0$ вверх, летят до высоты $z = h$, не испытывая столкновений. (Это ограничение не находится в противоречии с тем, что распределение по скоростям устанавливается из-за столкновений – см. по этому поводу обсуждение ниже). Однако до этой высоты смогут долететь не все молекулы, а только те, у которых достаточен запас кинетической энергии, то есть скорости которых

v_z удовлетворяют условию $\frac{mv_z^2}{2} > mgh$. Обозначим за u минимальную такую скорость,

она определяется из условия $\frac{mu^2}{2} = mgh$. Через $J(z)$ обозначим поток молекул, летящих

через плоскость с координатой z со скоростями, указываемыми с помощью подстрочного индекса. Тогда $J(h)_{v_z > 0}$ будет поток молекул, летящих через плоскость $z = h$ вверх. Так

как $J(h)_{v_z>0} = J(0)_{v_z>u}$, то этот поток согласно (3.1) и с учетом распределения Максвелла (2.13) есть

$$J(h)_{v_z>0} = J(0)_{v_z>u} = n(0) \int_u^{\infty} v_z f(v_z) dv_z = n(0) \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right)$$

Обратный же поток через эту плоскость вниз есть

$$J(h)_{v_z<0} = n(h) \int_{-\infty}^0 v_z f(v_z) dv_z = -n(h) \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}.$$

Тогда из условия равенства в равновесии полного потока нулю,

$$J(h)_{v_z>0} + J(h)_{v_z<0} = 0,$$

получаем связь между $n(h)$ и $n(0)$ в виде

$$n(h) = n(0) \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right) = n(0) \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right),$$

что при замене h на z действительно воспроизводит формулу распределения по высотам (4.1).

Отметим, что сделанное предположение об отсутствии столкновений при движении молекулы не имеет принципиального характера. Действительно, мы могли рассматривать бесконечно малые высоты h , для которых это предположение выполнялось бы наверняка. При этом экспоненциальный характер зависимости от h позволяет рассматривать задачу последовательно с малыми приращениями h , а все результаты перемножать.

5.2. Распределение Максвелла как следствие распределения Больцмана

Аналогичным образом проводится и обратный вывод распределения Максвелла из распределения Больцмана. Обозначим пока неизвестную функцию распределения по скоростям движений v_z вдоль оси z как $f(v_z)$. Как и прежде, произведение $f(v_z)dv_z = dW(v_z)$ означает долю молекул, имеющих скорость от v_z до $v_z + dv_z$. Интеграл от этой функции удовлетворяет условию нормировки:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_z) dv_z = 1.$$

Будем также считать, что функция $f(v_z)$ четная.

Обозначим опять за u минимальную скорость, с которой молекулы могут достичь высоты h , она определяется из условия $\frac{mu^2}{2} = mgh$. Поток молекул через плоскость $z = 0$ вверх со скоростями, большими чем u , есть

$$J(0)_{v_z > u} = n(0) \int_u^{\infty} v_z f(v_z) dv_z .$$

Причем для потока через плоскость $z = h$ вверх имеем:

$$J(h)_{v_z > 0} = J(0)_{v_z > u} .$$

Так как вид функции $f(v_z)$ определяется только столкновениями молекул, от высоты h она зависеть не должна. Тогда поток через плоскость $z = h$ вниз есть

$$J(h)_{v_z < 0} = n(h) \int_{-\infty}^0 v_z f(v_z) dv_z = -n(h) \int_0^{\infty} v_z f(v_z) dv_z .$$

(использовано свойство четности функции $f(v_z)$). Из условия равенства полного потока нулю,

$$J(h)_{v_z > 0} + J(h)_{v_z < 0} = 0 ,$$

отсюда получаем:

$$n(h) = n(0) \frac{\int_u^{\infty} v_z f(v_z) dv_z}{\int_0^{\infty} v_z f(v_z) dv_z} \quad (5.1)$$

С другой стороны, из распределения Больцмана вида (4.1) для отношения плотностей на высотах $z = 0$ и $z = h$ следует, что

$$n(h) = n(0) \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) = n(0) \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right) . \quad (5.2)$$

Сравнивая с предыдущим равенством, получаем

$$\int_u^{\infty} v_z f(v_z) dv_z = \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right) \int_0^{\infty} v_z f(v_z) dv_z .$$

Дифференцируем обе части этого уравнения по u и сокращаем множители слева и справа:

$$f(u) = \frac{m}{kT} \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right) \int_0^{\infty} v_z f(v_z) dv_z . \quad (5.3)$$

Для определения неизвестного пока множителя $\int_0^{\infty} v_z f(v_z) dv_z$ проинтегрируем обе части этого равенства по переменной u от 0 до ∞ . Слева из условия нормировки и четности функции получится $1/2$. В правой части возникнет известный нам интеграл Эйлера-Пуассона (точнее, $1/2$ его значения). В результате имеем

$$\int_0^{\infty} v_z f(v_z) dv_z = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}.$$

Отсюда вместо (5.3) имеем

$$f(u) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right).$$

Или, переходя к вероятности иметь скорость в интервале от v_z до $v_z + dv_z$:

$$dW(v_z) = f(v_z) dv_z = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) dv_z, \quad (5.4)$$

что совпадает с распределением Максвелла (2.13).

Полезно убедиться в том, что полученная функция распределения $f(v_z) dv_z$ по скоростям движения на высоте h действительно трансформируется в подобную себе. Будем исходить из того, что из закона сохранения энергии между скоростями молекул v_z при $z = 0$ и v'_z при $z = h$ существует связь вида $v_z^2 = v'^2_z + u^2$. Для дифференциального потока молекул $dJ(0)_{v_z}$, проходящего со скоростями от v_z до $v_z + dv_z$ через горизонтальную площадку при $z = 0$, равного

$$dJ(0)_{v_z} = n(0) v_z f(v_z) dv_z = \frac{1}{2} n(0) \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) dv_z^2,$$

Теперь можно написать

$$dJ(0)_{v_z} = \frac{1}{2} n(0) \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right) dv_z^2 = \frac{1}{2} n(h) \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv'^2_z}{2kT}\right) dv_z'^2 \equiv dJ(h)_{v'_z}$$

где $dJ(h)_{v'_z}$ есть дифференциальный поток молекул, проходящих со скоростями от v'_z до $v'_z + dv'_z$ через площадку на высоте h . Отсюда и следует, что распределение по скоростям движения имеет одинаковый вид для разных высот.

В заключение заметим, что для вывода распределения Максвелла нам потребовалось наличие поля сил тяжести. Очевидно, что распределение скоростей существует и без него. Но здесь важно отметить, что ускорение g в окончательный ответ не входит. Это означает,

что наличие силового поля, вообще говоря, непринципиально – например, оно может быть сколь угодно слабым. Этот факт, в частности, позволяет утверждать, что и вдоль перпендикулярных к оси z осей x и y распределение скоростей молекул будет аналогичным.

5.3. Распределение Максвелла – Больцмана

Выше мы уже использовали представление о том, что распределения молекул по координатам и скоростям не зависят друг от друга. Этот принцип, вообще говоря, является следствием того, что при выводе распределения Максвелла в гл. 2 мы использовали лишь понятие молекулярного хаоса, который устанавливается в результате столкновений молекул, а наличие внешних силовых полей на эти столкновения не влияет. Поэтому в силу принципа перемножения вероятностей независимых событий вероятность $dW(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ того, что молекула находится в данном положении в пространстве \mathbf{r} и одновременно имеет данную скорость \mathbf{v} , определяется умножением вероятностей, определяемых соответственно распределениями Больцмана и Максвелла. Обозначим первую вероятность как $dW_B(\mathbf{r})$, вторую как $dW_M(\mathbf{v})$. Тогда

$$dW(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = dW_B(\mathbf{r})dW_M(\mathbf{v}) = \frac{1}{Z_B} \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}\right) d\mathbf{r} \frac{1}{Z_M} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) d\mathbf{v},$$

где Z_B и Z_M – соответствующие нормировочные постоянные (статсуммы) для обоих распределений.

Распределение $dW(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ называется распределением Максвелла-Больцмана. В статистической физике принято записывать его не для пространства скоростей, а для

пространства импульсов, $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$. Введем полную энергию молекулы $E = \frac{p^2}{2m} + U(\mathbf{r})$.

Тогда записанное через импульсы распределение Максвелла-Больцмана будет иметь вид

$$dW(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) d\mathbf{r} d\mathbf{p}, \quad (5.5)$$

где $Z = m^3 Z_B Z_M$, и

$$Z = \int \exp(-U(\mathbf{r}) / kT) d\mathbf{r} \int \exp(-p^2 / 2mkT) d\mathbf{p}.$$

Распределением Максвелла-Больцмана (5.5) полностью определяется вероятность данного состояния молекулы, т. е. вероятность ее положения в шестимерном пространстве координат и скоростей. Причем каждое из распределений – Больцмана для координат и Максвелла для скоростей – является частными случаями этого распределения:

$$dW_B(\mathbf{r}) = \int dW(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{p}, \quad dW_M(\mathbf{p}) = \int dW(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r}$$

Если речь идет о двух- и многоатомных молекулах, то необходимы распределения, которые учитывали бы также вращения и колебания молекулы. Как показывается в курсах аналитической механики и статистической физики, более общее распределение, применимое и к другим движениям молекулярной системы, имеет такой же, как и (5.5) вид:

$$dW = 1/Z \exp(-E/kT)d\Gamma, \quad (5.6)$$

где $d\Gamma$ есть элемент фазового пространства так называемых обобщенных координат и импульсов. В частном случае одноатомной молекулы, когда имеются только поступательные степени свободы

$$d\Gamma = dx dy dz dp_x dp_y dp_z.$$

Статсумма Z находится, как обычно, из условия, что полная вероятность равна

$$\int dW = 1,$$

откуда следует

$$Z = \int \exp(-E/kT)d\Gamma. \quad (5.7)$$

5.4. Нахождение средней энергии с помощью статсуммы

Средняя энергия системы определяется выражением

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \int E \exp(-E/kT)d\Gamma = \frac{1}{Z} \int E \exp(-\beta E)d\Gamma.$$

Здесь для удобства дальнейших вычислений введен параметр $\beta \equiv 1/kT$. При дифференцировании этого выражения по β получаем:

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} \int \exp(-\beta E)d\Gamma = -\frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}. \quad (5.8)$$

(Частные производные потому, что постоянными остаются неявно фигурирующие объем V и полное число частиц N). Таким образом, зная зависимость статсуммы Z от температуры, можно найти среднюю энергию системы.

5.5. Примеры определения средней энергии

Проведем с помощью общей формулы (5.8) расчет средней кинетической энергии молекулы. Потенциальную энергию принимаем везде равной нулю, распределение

Максвелла-Больцмана (5.5) сводится тогда к распределению Максвелла, которое в пространстве импульсов имеет вид

$$dW(\mathbf{p}) = \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT} \right) d\mathbf{p}.$$

То есть

$$Z_M = (2\pi kTm)^{3/2}.$$

По формуле (5.8) тогда находим

$$\bar{E} = kT^2 \frac{\partial \ln Z_M}{\partial T} = \frac{3}{2} kT,$$

что совпадает с известным нам результатом.

Еще один пример: одноатомный газ в сосуде высотой h , находящийся в поле тяжести. Здесь (см. п. 4.1)

$$dW(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{Z} \exp(-mgz/kT) S dz \exp(-p^2/2mkT) d\mathbf{p},$$

и статистическая сумма:

$$Z = (2\pi mkT)^{3/2} \int_0^h \exp(-mgz/kT) S dz = (2\pi mkT)^{3/2} S \frac{kT}{mg} \left(1 - e^{-\frac{mgh}{kT}} \right).$$

Для средней энергии молекулы (используем для энергии одной молекулы обозначение ε) из (5.8) тогда получаем:

$$\bar{\varepsilon} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{5}{2} kT - mgh \frac{1}{e^{\frac{mgh}{kT}} - 1}.$$

При высоких температурах, когда $mgh \ll kT$, имеем $\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT$, что опять воспроизводит известный нам результат. Газ в этом случае равномерно распределен по объему сосуда и потенциальная энергия значения не имеет. При низких температурах параметр показатель экспоненты $mgh/kT \gg 1$ и тогда $\bar{\varepsilon} = \frac{5}{2} kT$. Дополнительное слагаемое kT здесь появляется из-за потенциальной энергии молекул в поле силы тяжести, которая теперь оказывает существенное влияние на распределение молекул по объему сосуда.

Глава 6. Многоатомные молекулы: закон равномерного распределения энергии

6.1. Движение центра масс молекулы

Поступательное движение многоатомных молекул определяется движением их центра масс. Напомним, что для системы точечных тел с массами m_i и находящимися в точках пространства с радиус-векторами \mathbf{r}_i центром масс называется вектор

$$\mathbf{R} = \frac{1}{\sum_i m_i} \sum_i m_i \mathbf{r}_i .$$

Скорость движения центра масс есть вектор

$$\mathbf{V} = \frac{d}{dt} \mathbf{R} ,$$

а для второй производной по времени имеем:

$$\frac{d^2 \mathbf{R}}{dt^2} = \frac{d\mathbf{V}}{dt} = \frac{1}{\sum_i m_i} \sum_i m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{1}{\sum_i m_i} \sum_i \mathbf{F}_i ,$$

где \mathbf{F}_i – действующая на i -ю массу сила. Если внешних сил нет, то тогда все силы \mathbf{F}_i только внутренние и по третьему закону Ньютона взаимно уничтожаются, – то есть их сумма равна нулю. Отсюда следует, что в отсутствие внешних сил вектор скорости центра масс \mathbf{V} является постоянной величиной.

Рассмотрим газ двухатомных молекул $\mathbf{a} \cdots \mathbf{b}$. Скорости составляющих молекулу атомов атомов обозначим соответственно \mathbf{v}_a и \mathbf{v}_b . Скорость движения центра масс молекулы:

$$\mathbf{V} = \frac{m_a \mathbf{v}_a + m_b \mathbf{v}_b}{m_a + m_b} .$$

Или, в покомпонентной записи

$$V_{x(y,z)} = \frac{m_a v_{ax(y,z)} + m_b v_{bx(y,z)}}{m_a + m_b}$$

Для среднего значения квадрата этих компонент:

$$\overline{V_{x(y,z)}^2} = \frac{m_a^2 \overline{v_{ax(y,z)}^2} + 2m_a m_b \overline{v_{ax(y,z)} v_{bx(y,z)}} + m_b^2 \overline{v_{bx(y,z)}^2}}{(m_a + m_b)^2} \quad (6.1)$$

Соударения молекул происходят на временном масштабе, намного меньшем, чем характерные времена движения атомов в молекуле друг относительно друга. Действительно, атомы в молекуле движутся относительно положения их равновесия в

пологой потенциальной яме, столкновения же происходят с появлением сил отталкивания, с крутой зависимостью потенциала взаимодействия от расстояния – см. рис. 6.1а. Тогда и силы взаимодействия при столкновении будут намного больше внутримолекулярных сил. Приближенно зависимость потенциальной энергии от расстояния при столкновении можно даже считать близкой к ступенчатой функции (рис. 6.1б). При таком столкновении атомы a и b ведут себя друг от друга независимо, как в одноатомном газе. Аналогично столкновениям молекул между собой будет происходить и их столкновение со стенкой сосуда (стенки тоже образованы молекулами или атомами).

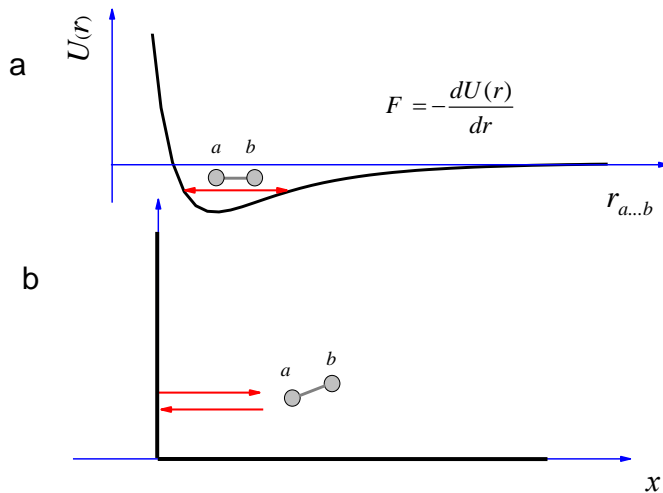


Рис. 6.1. (а) Движение двух атомов в молекуле в ее потенциальной яме; (б) движение молекулы при ее соударении с другой молекулой аппрокимируется соударением с отвесной стенкой.

Направим ось x лабораторной системы координат перпендикулярно стенке (см. рис. 6.1б). Для молекулы, налетающей на стенку атомом a , рассмотрим моменты времени непосредственно до ($t = -0$) и сразу после ($t = +0$) столкновения. Имеем $v_{ax}(+0) = -v_{ax}(-0)$, скорость же v_{bx} останется неизменной. При усреднении по этим двум моментам времени получим тогда, что $\overline{v_{ax}v_{bx}} = \overline{v_{ax}} \cdot \overline{v_{bx}} = 0$. Для каждого же из атомов по отдельности усреднение квадратов скоростей v_{ax}^2 и v_{bx}^2 должно привести, так же, как и в формуле (2.7) для газа одноатомных молекул, к результату:

$$\frac{1}{2}m_a \overline{v_{ax}^2} = \frac{1}{2}m_b \overline{v_{bx}^2} = \frac{1}{2}kT.$$

Тогда из (6.1) получаем, что

$$\overline{V_x^2} = \frac{m_a kT + m_b kT}{(m_a + m_b)^2} = \frac{kT}{m_a + m_b}.$$

Отсюда сразу следует, что средняя по молекулам поступательная энергия для движения вдоль оси x

$$\bar{\varepsilon}_{\text{nocm}(x)} = \frac{1}{2}(m_a + m_b)\overline{V_x^2} = \frac{1}{2}kT. \quad (6.2)$$

То есть движение центра масс молекулы вдоль направления x происходит таким образом, как будто это поступательное движение одноатомной молекулы массы $m_a + m_b$. Так как скорость движения центра масс между столкновениями не изменяется, данный результат будет справедлив и для всех остальных моментов времени (не только до и сразу после столкновения).

Из-за изотропии движения молекул газа аналогичный результат должен иметь место и для проекций скоростей вдоль осей y и z . Тогда в итоге получим, что средняя энергия поступательного движения молекулы как целого есть

$$\bar{\varepsilon}_{\text{nocm}} = \frac{(m_a + m_b)\overline{V^2}}{2} = \frac{(m_a + m_b)(\overline{V_x^2} + \overline{V_y^2} + \overline{V_z^2})}{2} = \frac{3}{2}kT,$$

как это должно быть для поступательного движения одноатомной молекулы массы $m_a + m_b$.

6.2. Степени свободы молекулы

Степени свободы механической системы называется совокупность независимых координат перемещений, описывающих ее движение. Например, движение одноатомной молекулы происходит независимо вдоль трех координатных осей – говорят, что такое движение характеризуется тремя поступательными степенями свободы. Для молекулы из N атомов тогда имеется всего $3N$ степеней свободы. Если $N \geq 2$, появляется возможность вращений и колебаний. Тогда из $3N$ степеней свободы 3 поступательных для движения центра масс, 3 вращательных для вращения вокруг трех перпендикулярных осей (для нелинейной молекулы) – см. рис. 6.2 для молекулы воды, – остальные $3N - 6$ (для нелинейной молекулы) относятся к колебательным степеням свободы.

Для линейной молекулы законы квантовой механики (см. об этом ниже в п. 6.5) запрещают вращение вокруг оси молекулы, и число вращательных степеней сокращается до 2, при этом число колебательных степеней свободы увеличивается на одну, до $3N - 5$.

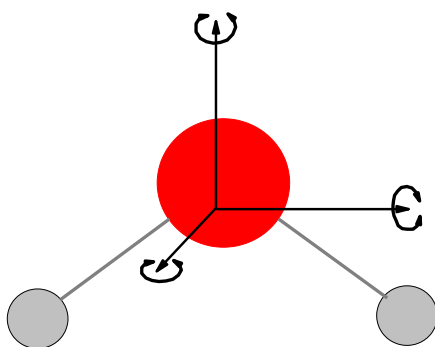


Рис. 6.2. Вращение молекулы H_2O относительно трех взаимно перпендикулярных осей в системе центра масс.

В качестве примера на рис. 6.3 приводятся колебания трехатомных молекул – нелинейной (H_2O) и линейной (CO_2). В первом случае независимых колебаний три, они называются симметричным валентным, антисимметричным валентным и деформационным (или ножничным). Во втором случае колебаний четыре – симметричное валентное, антисимметричное валентное и два деформационных колебания относительно двух перпендикулярных осей. Подробнее колебательные степени свободы рассматриваются в курсе аналитической механики.

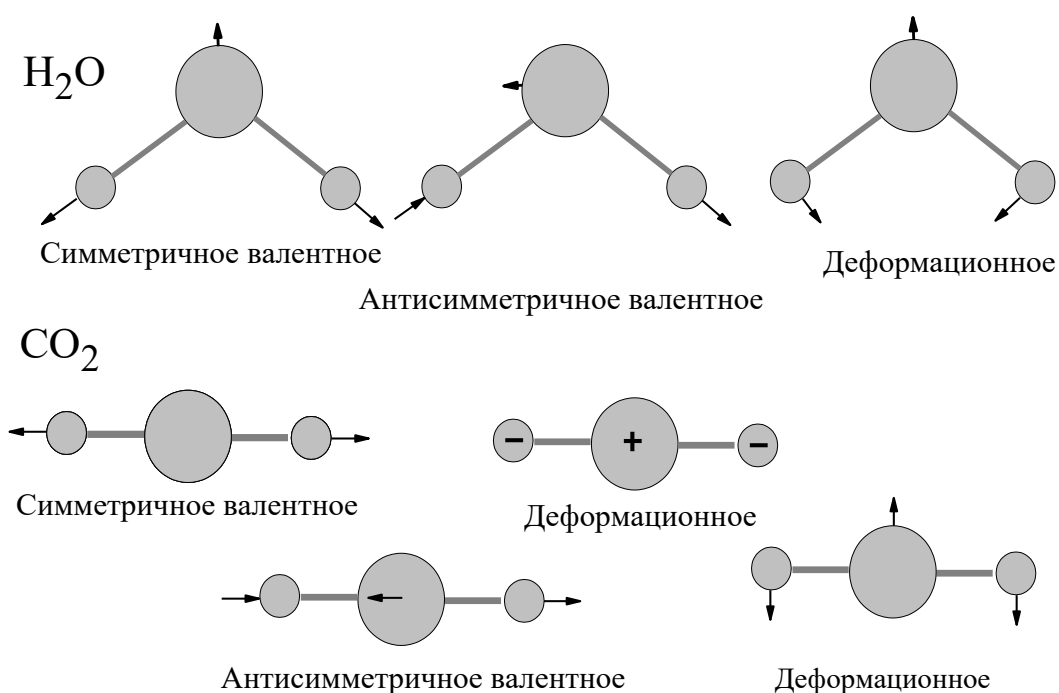


Рис. 6.3. Колебания трехатомных молекул – нелинейной H_2O и линейной CO_2 .

Формула (6.2) показывает, что для поступательного движения центра масс многоатомной молекулы на каждую из трех степеней свободы в среднем приходится одинаковая энергия $kT/2$. Возникает теперь вопрос, каковы средние значения энергий движений для вращательных и колебательных степеней свободы.

6.3. Двухатомные молекулы: равномерное распределение энергии по степеням свободы

Для некоторой двухатомной молекулы будем использовать связанную с ее центром масс «мгновенную» – сразу после столкновения – систему координат. Пусть ось z этой системы направлена вдоль оси молекулы, как это показано на рис. 6.4. В системе центра масс полученные в результате столкновения импульсы у двух атомов одинаковы по

величине и противоположно направлены. В системе центра масс скорости двух атомов в молекуле:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_a &= \mathbf{v}_a - \mathbf{V} = -\frac{m_b}{m_a + m_b}(\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_b), \\ \mathbf{u}_b &= \mathbf{v}_b - \mathbf{V} = \frac{m_a}{m_a + m_b}(\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_b). \end{aligned} \quad (6.3)$$

Отметим, что суммарный импульс в системе центра масс $m_a \mathbf{u}_a + m_b \mathbf{u}_b = 0$.

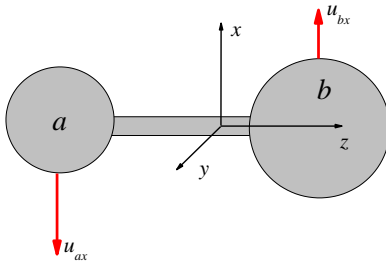


Рис. 6.4. Двухатомная молекула и связанная с ней «мгновенная» система координат с началом в центре масс. Показаны скорости для движения вдоль оси x .

Выделим теперь движение двух атомов вдоль оси x используемой системы координат, что означает вращение молекулы относительно оси y этой системы. В первом из уравнений (6.3) возьмем только проекции всех векторов на ось x , возведем обе части в квадрат и усредним по всем молекулам. Из (2.7) следует, что

$$\frac{m_a \overline{v_{ax}^2}}{2} = \frac{m_b \overline{v_{bx}^2}}{2} = \frac{1}{2} kT.$$

Усреднение $\overline{v_{ax} v_{bx}}$ в используемой системе координат по тем же причинам, что и в проведенном выше в п. 6.1 рассмотрении, даст нуль. Тогда процедура усреднения будет выглядеть следующим образом:

$$\overline{u_{ax}^2} = \frac{m_b^2 (\overline{v_{ax}^2} - 2\overline{v_{ax} v_{bx}} + \overline{v_{bx}^2})}{(m_a + m_b)^2} = \frac{m_b^2 (kT / m_a + kT / m_b)}{(m_a + m_b)^2} = \frac{m_b}{m_a (m_a + m_b)} kT. \quad (6.4)$$

Таким же путем затем получим, что

$$\overline{u_{bx}^2} = \frac{m_a}{m_b (m_a + m_b)} kT.$$

Тогда

$$\frac{m_a \overline{u_{ax}^2}}{2} + \frac{m_b \overline{u_{bx}^2}}{2} = \overline{\mathcal{E}_{ep(y)}} = \frac{1}{2} kT .$$

Полученное выражение есть средняя кинетическая энергия вращения $\overline{\mathcal{E}_{ep(y)}}$ вокруг оси y , и она оказалась равной $\frac{1}{2} kT$. Его можно переписать также как

$$\overline{\mathcal{E}_{ep(y)}} = \frac{\overline{p_x^2}}{2\mu} ,$$

где $p_x = m_a u_{ax} (= - m_b u_{bx})$ есть проекция импульса, $\mu = m_a m_b / (m_a + m_b)$ есть приведенная масса.

Вращение вокруг оси x должно дать такой же результат. Таким образом, на каждую вращательную степень свободы так же, как и в случае поступательного движения, приходится средняя энергия $\frac{1}{2} kT$:

$$\overline{\mathcal{E}_{ep(x)}} = \overline{\mathcal{E}_{ep(y)}} = \frac{1}{2} kT \quad (6.5)$$

Колебания двухатомной молекулы в системе центра масс происходят вдоль оси z – см. рис. 6.5. Скорость атома a в системе центра масс в некоторый момент времени есть u_{az} . Здесь также можно применять формулу вида (6.4), в которой индекс x надо только заменить на z . В итоге получим аналогичное (6.5) соотношение

$$\frac{m_a \overline{u_{az}^2}}{2} + \frac{m_b \overline{u_{bz}^2}}{2} = \frac{1}{2} kT .$$

Стоящая слева сумма двух слагаемых есть не что иное, как кинетическая энергия колеблющейся молекулы. То есть кинетическая энергия колебаний вдоль оси молекулы также получается равной $\frac{1}{2} kT$.

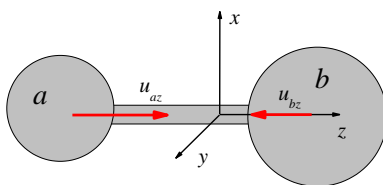


Рис. 6.5. То же, что и на рис. 6.4, для движения вдоль оси z .

Кроме кинетической энергии, колебания обладают также и потенциальной энергией, и полное выражение энергии осциллятора имеет вид:

$$E_{осц} = \frac{p_z^2}{2\mu} + \chi \frac{(z - z_0)^2}{2},$$

где χ – коэффициент жесткости связи в молекуле, z_0 – равновесное значение координаты z . Так как при колебаниях кинетическая и потенциальная энергии переходят друг в друга, средние их значения равны, и тогда

$$\overline{\chi \frac{(z - z_0)^2}{2}} = \frac{1}{2}kT.$$

То есть в итоге на колебания приходится средняя энергия, равная kT :

$$\overline{\mathcal{E}}_{кол} = kT \quad (6.6)$$

Таким образом, на каждую из поступательных и вращательных степеней свободы молекулы приходится одинаковая энергия величиной $kT/2$, на колебания – удвоенное ее значение kT . Данное утверждение называется законом равнораспределения энергии по поступательным, вращательным и колебательным степеням свободы молекулы.

Если газ изначально находился в неравновесном состоянии (например, после быстрого объемного повышения температуры лазерным излучением или импульсным микроволновым нагревом), для установления равновесия в таком эксперименте достаточно, чтобы каждая молекула испытала всего одно-два столкновения со стенкой. В реальной ситуации, когда столкновения происходят главным образом между самими молекулами (столкновения со стенками для неразрезанных газов происходят относительно редко), эксперимент показывает, что для установления равновесия по вращательным степеням свободы необходимы десятки таких столкновений. И значительно больше требуется столкновений для установления равновесия для колебательного движения молекул.

6.4. Равнораспределение из метода статсумм

Среднюю энергию, приходящуюся на внутренние степени свободы в равновесном состоянии, можно получить в общем виде также методом статсумм. Метод статсумм позволяет получать среднюю энергию для вращательных и колебательных степеней свободы также и для многоатомных молекул.

Для описания вращений и колебаний многоатомных молекул необходимо использование таких координат, для которых имеет место независимость разных движений друг от друга. Как уже говорилось выше, таким свойством обладают так называемые обобщенные координаты и импульсы, и для них справедливо распределение Максвелла-Больцмана вида (5.5). Для каждой обобщенной координаты и импульса статсумму можно рассматривать отдельно, полной же статсуммой будет их произведение.

Отметим, что для молекул H_2O и CO_2 показанные выше на рис. 6.3 колебания как раз соответствуют обобщенным координатам и импульсам.

Оказывается, что для двухатомной молекулы обобщенные координаты и импульсы соответствуют показанным на рис. 6.4 и 6.5 вращениям и колебаниям. Энергию вращения вокруг оси y в системе центра масс (см. рис. 6.4) можно представить как

$$\varepsilon_{\text{вр}(x)} = \frac{p_x^2}{2\mu}.$$

Импульс p_x может меняться от $-\infty$ до ∞ . Будем считать, что распределение p_x описывается функцией распределения Максвелла вида (2.13), в котором скорость заменена на импульс. Заменяя по аналогии с (5.6) нормировочный множитель в этом распределении на статсумму, имеем

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2\mu kT}\right) dp_x = \sqrt{2\pi\mu kT}.$$

Отсюда средняя энергия для вращения вокруг оси y

$$\bar{\varepsilon}_{\text{вр}(y)} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{kT}{2}.$$

Такой же результат получится и для вращения вокруг оси x .

Для колебаний также можно получить аналогичный результат. Как указано выше, энергия осциллятора есть

$$E_{\text{осц}} = \frac{p_z^2}{2\mu} + \chi \frac{(z - z_0)^2}{2}.$$

Тогда статсумма Z определяется как интеграл по всем возможным p и z :

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_z^2}{2\mu kT}\right) dp_z \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\chi(z - z_0)^2}{2kT}\right) dz = 2\pi \sqrt{\frac{\mu}{\chi}} kT.$$

(Пределы во втором интеграле формально указаны как бесконечные, на результат это не повлияет из-за резкого спада подынтегрального выражения при отклонении z от z_0 .) Отсюда получаем, что

$$\bar{\varepsilon}_{\text{кол}} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = kT.$$

То есть на колебание приходится энергия kT .

Таким образом, опять получаем, что на каждую из поступательных и вращательных степеней свободы молекулы приходится одинаковая энергия величиной $kT/2$, на колебания – удвоенное ее значение kT .

Для молекул с числом атомов три и больше функциональные зависимости кинетической энергии вращательного и колебательного движений и потенциальной энергии колебательного движения от обобщенных координат и импульсов – этот вопрос рассматривается в курсе аналитической механики – оказываются такими, что и для них должно получиться $kT/2$ на каждую поступательную степень свободы движения центра масс, $kT/2$ на каждую вращательную степень свободы и kT на каждую колебательную степень свободы.

Отдельно отметим, что полная средняя энергия двухатомной молекулы есть

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT + kT + kT = \frac{7}{2}kT \quad (6.7)$$

(для моля газа энергия равна $7/2 RT$).

6.5. Теплоемкость, вымораживание степеней свободы

Введем понятие теплоемкости тела c как количество энергии, которое надо подвести для его нагревания на один кельвин. Будем пока для определенности говорить о теплоемкости при постоянном объеме c_v , то есть будем считать, что размер тела (сосуда с газом в нашем случае) при нагревании изменяется пренебрежимо мало. Для количества вещества из N молекул его энергия $U = N\bar{\varepsilon}$. Тогда

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = N \left(\frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial T} \right)_v, \quad (6.8)$$

Если речь идет об одном моле (то есть $N = N_A$), говорят о молярной теплоемкости. Ниже везде под теплоемкостью c_v будет подразумеваться именно молярное ее значение.

Из изложенного в предыдущем разделе следует, что для моля идеального одноатомного газа $c_v = 3/2R$, для моля двухатомного газа $c_v = 7/2R$. Для одноатомного газа эксперимент показывает хорошее согласие с теоретической величиной $3/2R$. Однако

теплоемкость двухатомного газа оказывается меньше, чем $7/2R$. Более того, c_v двухатомного газа зависит от температуры. Типичное поведение c_v в зависимости от температуры показано на рис. 6.б.

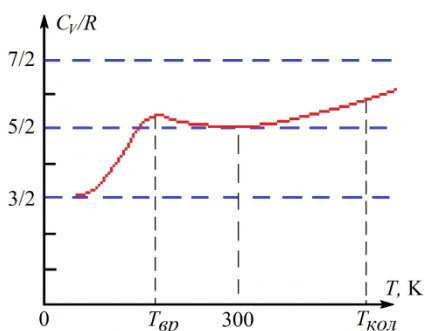


Рис. 6.6. Типичная температурная зависимость теплоемкости двухатомного газа.

Видно, что при высоких температурах (верхний предел температуры определяется термической диссоциацией молекул) теплоемкость, хотя и не достигает теоретического значения $7/2R$, но стремится к нему. При промежуточных температурах теплоемкость близка к значению $5R/2$. При низких температурах теплоемкость может упасть до значения $3/2R$.

Это несоответствие с теорией получает свое объяснение только при использовании представлений квантовой механики. Энергия линейного гармонического осциллятора согласно законам квантовой механики принимает дискретный ряд значений (см. рис. 6.7):

$$\varepsilon_{\text{кол}}(n) = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (6.9)$$

Здесь ω – частота колебаний осциллятора, \hbar – постоянная Планка (равна $1.05 \cdot 10^{-27}$ эрг·с). Каждому значению n отвечает одно квантовое состояние.

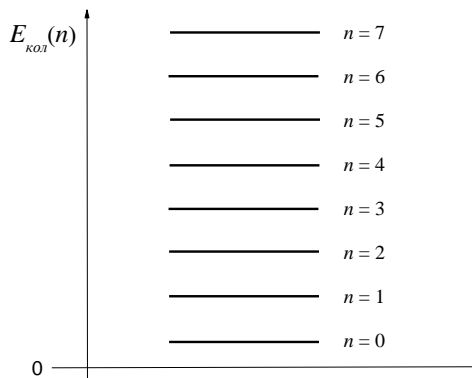


Рис. 6.7. Квантование энергии гармонического осциллятора.

Как будет показано в последующем (п. 19.5), вероятность обнаружения осциллятора на дискретном уровне W_n также определяется распределением Больцмана, которое из-за квантового характера задачи имеет теперь вид:

$$W_n = \frac{1}{Z_{\text{кол}}} \exp\left(-\frac{\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)}{kT}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad \left(\sum_{n=0}^{\infty} W_n = 1 \right) \quad (6.10)$$

Тогда статистическая сумма осциллятора $Z_{\text{кол}}$ есть сумма бесконечной убывающей геометрической прогрессии:

$$Z_{\text{кол}} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\left(n + \frac{1}{2}\right)\right) = \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)}{\left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right)}.$$

Для средней энергии осциллятора по формуле (5.8) получается выражение

$$\bar{\varepsilon}_{\text{кол}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{\text{кол}} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1\right)}. \quad (6.11)$$

При высокой температуре системы, когда $kT > \hbar\omega$, имеем, что $\bar{\varepsilon}_{\text{кол}} \approx kT$, соответственно вклад колебаний в энергию моля газа $N_A \bar{\varepsilon}_{\text{кол}}$ равен RT , и теплоемкость для колебательных степеней свободы принимает свое классическое значение $c_V = R$. При низких температурах, когда $kT < \hbar\omega$, $\bar{\varepsilon}_{\text{кол}} \approx \hbar\omega/2$ и $c_V \rightarrow 0$. Говорят, что колебательное движение при таких температурах выморожено.

Переход от классического предела к квантовому для колебаний происходит при так называемая характеристической температуре $T_{\text{кол}} = \hbar\omega/k$. Для водорода $T_{\text{кол}}$ равна 6100 К, для кислорода – 2250 К, для азота – 3340 К, у HCl – 4200 К. Комнатные температуры на порядок ниже характеристических, поэтому при них колебательное движение молекул двухатомных газов в теплоемкости себя не проявляет.

Аналогичное объяснение имеет температурная зависимость составляющей теплоемкости, связанной с вращательным движением молекул. Энергия вращения тоже меняется по законам квантовой механики дискретно как

$$\varepsilon_{\text{вр}}(J) = BJ(J+1), \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots$$

где $B = \frac{\hbar^2}{2I}$ есть вращательная постоянная, в которой $I = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b} r_e^2$ – момент инерции, где r_e есть равновесное межъядерное расстояние. Каждому значению J соответствует $2J + 1$ состояний (говорят о вырождении вращательных уровней).

Здесь также можно определить характеристические температуры для вращений

$T_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2Ik}$. Тогда статсумма для вращательных состояний будет иметь вид

$$Z_{\text{вр}} = \sum_{n=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{T_{\text{вр}} J(J+1)}{T}\right).$$

Это ряд в конечном виде не суммируется. При низких температурах, $T \ll T_{вр}$, достаточно ограничиться только первыми двумя его членами:

$$Z_{вр} \cong 1 + 3 \exp(-2T_{вр} / T)$$

Тогда

$$\bar{\varepsilon}_{вр} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{вр} \approx 6kT_{вр} \exp(-2T_{вр} / T),$$

и

$$c_v = 12k \left(\frac{T_{вр}}{T} \right)^2 \exp(-2T_{вр} / T) \quad (6.12)$$

Таким образом, при $T \ll T_{вр}$ вращательные степени свободы полностью вымерзают.

Значения $T_{вр}$ для большинства газов имеют порядок (1 – 10) К, то есть оказываются значительно ниже комнатной температуры. Исключением является только водород: для изотопной молекулы HD $T_{вр} = 64$ К (для молекулы H₂ из-за одинаковости ядер для расчета $T_{вр}$ необходимо учитывать дополнительные квантовомеханические эффекты). Поэтому при комнатной температуре вращательное движение молекул полностью возбуждено и вклад его в теплоемкость полностью определяется в соответствии с законом равнораспределения, лишь водород остается газообразным при температурах ниже характеристической температуры.

Так как для линейных молекул момент инерции I очень мал, вращение вокруг их оси не может появиться ни при каких температурах.

Заметим, что поступательное движение для заключенной в сосуд молекулы также является квантованным. Однако размер кванта для макроскопических сосудов столь мал, что поступательное движение всегда можно считать классическим.

Таким образом, теплоемкость c_v многоатомных газов обычно определяется отсутствием возбуждения колебательных степеней свободы и полным возбуждением вращательных степеней свободы, и в обычно используемых диапазонах температур равняется постоянной величине $5/2 R$ для линейных молекул и $3R$ для нелинейных.

Глава 7. Столкновения молекул

7.1. Относительное движение

Так как размер молекул имеет вполне определенное ненулевое значение, они между собой сталкиваются. Именно благодаря столкновениям в газе устанавливается равновесие и возникает хаотичность движения. Сделаем оценки того, как соотносятся в газе размер молекул и среднее расстояние между ними. Для азота при нормальных условиях (давление $1.013 \cdot 10^6$ дин/см², температура 273 К) из уравнения состояния идеального газа $p = nkT$ получаем плотность $n = 2,7 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Отсюда можно оценить среднее расстояние между молекулами как $n^{-1/3} \sim 3 \cdot 10^{-7}$ см = 30 ангстрем. Известный же диаметр молекул (можно, например, оценить из плотности твердого азота) $d = 3,8$ ангстрем – то есть расстояние между молекулами больше их диаметра менее чем в 10 раз.

Для количественного рассмотрения столкновений некоторых двух молекул с номерами 1 и 2 (рис. 7.1) необходимо разделить их движение на движение их центра масс

$$\mathbf{V} = \frac{m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2}{m_1 + m_2}$$

и их относительное движение

$$\mathbf{v}_0 = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1.$$

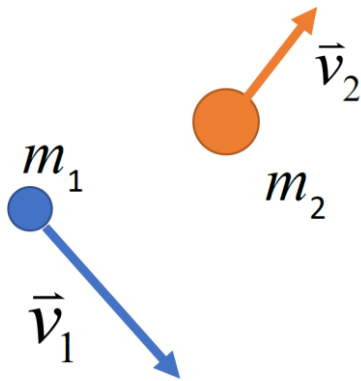


Рис. 7.1. Две произвольные молекулы.

Здесь \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}_2 - скорости движения каждой из молекул (их центров масс, если молекулы многоатомные). Вероятность для этой пары иметь определенные скорости каждой из молекул определяется произведением двух распределений Максвелла:

$$dW(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) = \left(\frac{m_1}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_1 v_1^2}{2kT} \right) d\mathbf{v}_1 \left(\frac{m_2}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_2 v_2^2}{2kT} \right) d\mathbf{v}_2.$$

Сделаем замену переменных: скорости \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}_2 заменим на скорость движения центра масс пары \mathbf{V} и относительную скорость \mathbf{v}_0 :

$$\mathbf{v}_1 = \mathbf{V} - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{v}_0,$$

$$\mathbf{v}_2 = \mathbf{V} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{v}_0.$$

Тогда

$$m_1 v_1^2 = m_1 V^2 - 2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{V} \mathbf{v}_0 + \frac{m_1 m_2^2}{(m_1 + m_2)^2} v_0^2,$$

$$m_2 v_2^2 = m_2 V^2 + 2 \frac{m_2 m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{V} \mathbf{v}_0 + \frac{m_2 m_1^2}{(m_1 + m_2)^2} v_0^2,$$

Отсюда

$$m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2 = M V^2 + \mu v_0^2,$$

где $M = m_1 + m_2$ есть суммарная масса, $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ - приведенная масса.

Переход к новым переменным осуществляется через преобразование

$$d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 = \frac{\partial(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)}{\partial(\mathbf{V}, \mathbf{v}_0)} d\mathbf{V} d\mathbf{v}_0,$$

где

$$\frac{\partial(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)}{\partial(\mathbf{V}, \mathbf{v}_0)} \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial \mathbf{v}_1}{\partial \mathbf{V}} & \frac{\partial \mathbf{v}_2}{\partial \mathbf{V}} \\ \frac{\partial \mathbf{v}_1}{\partial \mathbf{v}_0} & \frac{\partial \mathbf{v}_2}{\partial \mathbf{v}_0} \end{vmatrix}$$

есть якобиан преобразования (формально можно писать производные по векторам). Так как

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial \mathbf{v}_1}{\partial \mathbf{V}} & \frac{\partial \mathbf{v}_2}{\partial \mathbf{V}} \\ \frac{\partial \mathbf{v}_1}{\partial \mathbf{v}_0} & \frac{\partial \mathbf{v}_2}{\partial \mathbf{v}_0} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ -\frac{m_2}{m_1 + m_2} & \frac{m_1}{m_1 + m_2} \end{vmatrix} = 1,$$

то получаем:

$$d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 = d\mathbf{V} d\mathbf{v}_0.$$

Наконец, так как

$$m_1 m_2 = M \mu,$$

то в итоге получаем распределение вида

$$dW(\mathbf{V}, \mathbf{v}_0) = \left(\frac{M}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{M\mathbf{V}^2}{2kT}\right) d\mathbf{V} \times \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\mu\mathbf{v}_0^2}{2kT}\right) d\mathbf{v}_0 = \quad (7.1)$$

$$= dW(\mathbf{V}) \times dW(\mathbf{v}_0).$$

Отсюда следует, что движение двух молекул разбивается на независимые друг от друга движение центра масс этой пары и относительное движение, каждое из этих движений описывается своим распределением Максвелла.

Скорость относительного движения \mathbf{v}_0 имеет смысл скорости молекулы 2, которую будет видеть «наблюдатель», находящийся на молекуле 1, и наоборот – см. рис. 7.2. Распределение по этим скоростям определяется вторым сомножителем в (7.1).



Рис. 7.2. Относительное движение в системе координат, связанной с одной из молекул.

Средняя скорость этого относительного движения есть

$$\bar{v}_0 = \int v_0 dW(v_0) = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \quad (7.2)$$

Для одинаковых молекул $\mu = m/2$, в этом случае $\bar{v}_0 = \sqrt{2}\bar{v}$, то есть средняя скорость относительного движения двух произвольных молекул в $\sqrt{2}$ больше средней скорости движения молекул.

7.2. Частота столкновений, длина свободного пробега молекул, эффективное сечение

Будем считать, что все столкновения только парные, то есть столкновениями одновременно более чем двух молекул можно пренебречь. Расчет средней частоты столкновений проведем для сферических молекул радиуса r_A и r_B , где индекс А относится к малой примеси молекул в основном газе молекул В. Расчет проведем двумя разными способами.

В первом способе рассматривается поток молекул газа В на поверхность некоторой одной молекулы А. Столкновение происходит, если центр налетающей молекулы В находится на расстоянии, меньшем расстояния $r_{AB} = r_A + r_B$ от центра этой молекулы А – см. рис. 7.3. Без ограничения общности можно считать, что выбранная молекула покоится, а все остальные молекулы движутся со скоростями относительного движения \mathbf{v}_0 . Далее, столкновения молекул В можно рассматривать как поток материальных точек на сферу вокруг молекулы А радиуса r_{AB} и площади $4\pi r_{AB}^2$; обозначим этот поток $J_{B \rightarrow A}$. Этот поток

определяется формулой (3.4), в которой вместо \bar{v} надо использовать среднюю скорость относительного движения \bar{v}_0 :

$$J_{B \rightarrow A} = \frac{1}{4} n \bar{v}_0$$

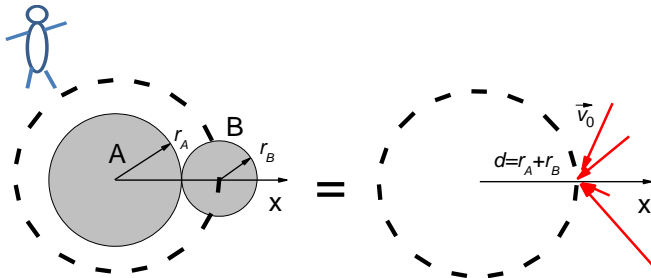


Рис. 7.3. Столкновение двух шариков (слева), которое представляется как поток материальных точек на шарик суммарного радиуса (справа).

После умножения плотности потока $J_{B \rightarrow A}$ на площадь $4\pi r_{AB}^2$ получим число столкновений в единицу времени

$$f_{B \rightarrow A} = J_{B \rightarrow A} \times 4\pi r_{AB}^2 = n \bar{v}_0 \pi r_{AB}^2 = \sqrt{2} n \bar{v} \sigma, \quad (7.3)$$

где введено так называемое сечение столкновения $\sigma = \pi r_{AB}^2$.

Отметим, что эта формула очевидно справедлива также и для однокомпонентного газа (здесь $r_A = r_B$).

Второй способ расчета средней частоты столкновений основан на геометрических соображениях. Теперь будем считать, что одна выбранная молекула А примеси движется со скоростью относительного движения v_0 , а все молекулы В покоятся. За время t молекула А проходит зигзагообразный путь, схематически представленный на рис. 7.4. Так как в газе характерное расстояние между молекулами намного больше их размера (см. оценки выше), искривлением пути в момент столкновения можно пренебречь, и считать, что молекула сталкивается с молекулами, находящимися в цилиндре объемом $v_0 t \sigma$. Число таких молекул – и соответственно число столкновений – есть $n v_0 t \sigma$. Усредняя по скоростям, для числа столкновений в единицу времени выделенной молекулы А опять получаем выражение (7.3):

$$f_{B \rightarrow A} = \frac{n v_0 \sigma t}{t} = \sqrt{2} n \bar{v} \sigma$$

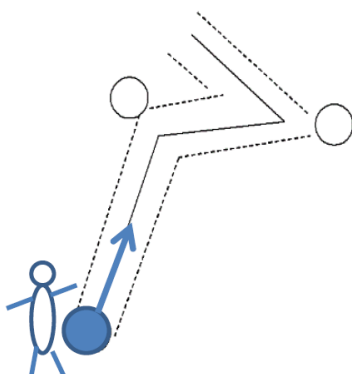


Рис. 7.4. Движение некоей выбранной молекулы между столкновениями.

Теперь найдем среднюю длину свободного пробега в лабораторной системе координат. За время t молекула в этой системе пройдет в среднем путь $\bar{v}t$ и испытает при этом $f_{B \rightarrow A}t$ столкновений. Тогда средняя длина пробега данной молекулы есть

$$\lambda = \frac{\bar{v}t}{f_{B \rightarrow A}t} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}. \quad (7.4)$$

Из (7.3) и (7.4) видно, что число столкновений и средняя длина свободного пробега зависят от плотности газа и эффективного сечения столкновения. Оценка для азота при нормальных условиях ($n = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $\bar{v} = 4,5 \cdot 10^4 \text{ см/с}$, $\sigma = 4,5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$) дает $f = 8 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ и $\lambda = 6 \cdot 10^{-6} \text{ см}$.

В действительности молекулы взаимодействуют не только при непосредственном соприкосновении, но и на некотором расстоянии друг от друга. Также молекулы могут иметь форму, отличающуюся от сферической. Оба эти обстоятельства учитываются посредством введения вместо σ эффективного сечения столкновения $\sigma_{\text{эфф}}$, которое обычно можно определить только опытным путем.

7.3. Распределение по длинам пробега

Каждая конкретная молекула из-за молекулярного хаоса от столкновения к столкновению пробегает разный путь, который таким образом также является случайной величиной. Поставим задачу найти вид функции, характеризующей распределение молекул по длинам свободного пробега.

Рассмотрим некоторую конкретную молекулу, движущуюся в направлении своего вектора скорости \mathbf{v} . Введем ось координат x в направлении этого движения – см. рис. 7.5.

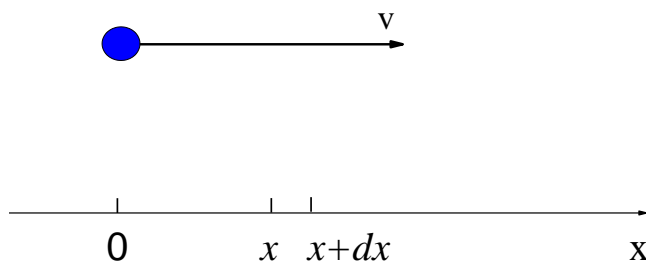


Рис. 7.5. Движение молекулы вдоль оси x .

Будем наблюдать за молекулой, начиная с некоторого положения, это положение примем за начало координат ($x = 0$). Пусть $W(x)$ есть вероятность того, что молекула

пролетит расстояние x , не испытав при этом столкновения. Движение без столкновения на расстояние от 0 до $x + dx$ из-за молекулярного хаоса состоит двух независимых событий: движения без столкновения последовательно на расстояние x и затем дополнительное движение без столкновения на расстояние dx . Вероятность $W(x+dx)$ по принципу произведения вероятностей равна $W(x)W(dx)$. Вероятность же столкновения $1 - W(dx)$ на малом отрезке пути dx можно считать пропорциональной его длине, т. е. равной adx , где a – некий коэффициент, который от x уже не зависит, то есть $1 - W(dx) = adx$, и тогда $W(dx) = 1 - adx$. В итоге имеем

$$W(x + dx) = W(x)W(dx) = W(x)(1 - adx) = W(x) - W(x)adx.$$

Отсюда

$$\frac{W(x + dx) - W(x)}{W(x)} = \frac{dW(x)}{W(x)} = -adx.$$

Интегрируя, находим:

$$\ln W(x) = -ax + const.$$

Причем из условия $W(0) = 1$ следует, что $const = 0$. Тогда получим ответ в виде

$$W(x) = \exp(-ax). \quad (7.5)$$

Заметим, что это интегральная функция распределения (см. п. 1.4) для длин пробега без столкновений (свободного пробега). Она меняется от 1 при $x = 0$ до 0 при $x \rightarrow \infty$. Величина же $1 - W(x)$ является интегральной функцией распределения вероятности того, что столкновение произойдет. Тогда

$$d(1 - W(x)) = h(x)dx,$$

где $h(x) = a \exp(-ax)$ есть функция распределения по длинам пробега.

Ее можно получить еще и из того, что произведение adx и $W(x)$, то есть величина $a \exp(-ax)dx$, есть вероятность того, что столкновение произойдет именно на интервале от x до $x + dx$ (но не до него).

Средняя длина свободного пробега вычисляется тогда как

$$\lambda = a \int_0^{\infty} x \exp(-ax) dx = 1/a.$$

Таким образом, величина a является величиной, обратной средней длине свободного пробега, так что вместо (7.5) имеем

$$W(x) = \exp(-x/\lambda), \quad (7.6)$$

и

$$h(x) = \frac{1}{\lambda} \exp(-x/\lambda). \quad (7.7)$$

Следует отметить, что в нашем рассмотрении x отсчитывается от произвольной точки, а не от места последнего соударения.

7.4. Распределение по временам пробега

Рассуждая аналогичным образом, можно получить также формулу для функции распределения $s(t)$ по временам пробега. Вместо (7.7) тогда получим функцию распределения по временам пробега:

$$s(t) = \frac{1}{\tau} \exp(-t / \tau), \quad (7.8)$$

где τ – среднее время пробега. Для экспоненциального процесса типа (7.8) можно доказать, что время τ и определенная ранее в (7.3) средняя частота столкновений f связаны соотношением

$$\tau = 1 / f .$$

Теперь сравним вероятности столкновения на малых расстояниях dx и малых временах dt . Из (7.7) и (7.8) следует, что вероятность столкновения на участке dx есть dx/λ , а за время dt вероятность столкновения есть dt/τ . Так как эти вероятности для данной молекулы определяют одно и то же событие, то они должны быть равны друг другу. В среднем за время dt молекула пройдет путь, равный $dx = \bar{v}dt$, тогда отсюда следует, что

$$\lambda = \bar{v}\tau . \quad (7.9)$$

Глава 8. Химические реакции в газе

8.1. Столкновения и химические реакции

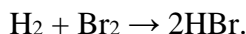
При столкновениях молекул могут происходить химические реакции. В данном случае эти столкновения неупругие, так как меняется внутренняя энергия взаимодействующих частиц.

Химическая реакция сопровождается обычно понижением общей потенциальной энергии взаимодействия составляющих молекулу атомов. Но тогда оказывается необходимым отдать куда-то избыток энергии. При столкновении двух одноатомных молекул (то есть двух атомов) избыток кинетической энергии отдать некуда, поэтому такое столкновение всегда только упругое. Реакция между ними может происходить только с участием третьей частицы, на которую этот избыток может передаться.

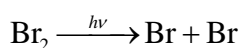
При столкновениях двух- и многоатомных молекул избыток кинетической энергии может уходить на возбуждение вращательных и колебательных степеней свободы. В этом случае парные столкновения могут приводить к химическим реакциям. Например:



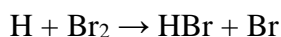
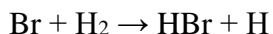
Следует также учитывать, что многие хорошо известные парные реакции происходят не непосредственно путем столкновения двух молекул, а через несколько элементарных стадий. Например, в газообразной смеси водорода и брома происходят реакции, приводящие к образованию бромистого водорода:



Реакции в данной системе инициируются диссоциацией при облучении светом молекулы брома (в темноте ничего не происходит):



Затем происходят превращения:

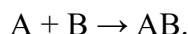


В дальнейшем все повторяется, то есть процесс развивается цепным путем.

8.2. Константа скорости, энергия активации, стерический фактор, закон действующих масс

Бимолекулярные химические реакции происходят не при каждом столкновении молекул: необходимо преодоление некоторого потенциального барьера, связанного с перегруппировкой атомов в новой молекуле и с образованием новых химических связей. Такой энергетический барьер называется активационным барьером, его величина называется энергией активации химической реакции.

Пусть имеется два сорта молекул А и В, которые при столкновении могут вступать в реакцию и давать продукт АВ:



(По крайней мере одна из молекул А и В не является одноатомной).

Рассмотрим простую модель химической реакции, основанную на развитой выше теории столкновений. В нашей модели молекулы приближенно рассматриваются в виде шариков и предполагается, что реакция происходит, если часть кинетической энергии налетающей молекулы В, связанная с движением по нормали к поверхности молекулы А в ее системе координат, больше некоторого порогового значения E_{act} . Часть энергии, связанная с движением параллельно поверхности, считается при этом для реакции несущественной. Тогда реакция будет происходить при выполнении условия

$$\frac{\mu v_{0x}^2}{2} > E_{act}, \quad (8.1)$$

где ось x направлена вдоль оси, соединяющей центры двух молекул при столкновении – см. рис. 7.3.

Столкновения будем опять рассчитывать для материальных точек, налетающих на сферу с радиусом, равным суммарному радиусу двух молекул (рис. 7.3). Отличием теперь является то, что надо рассчитать поток $J_{B \rightarrow A}^*$ только таких молекул В на молекулы А, столкновения которых приводят к реакции с получением продукта АВ (называем такие столкновения активными). Вычисления здесь удобно проводить с использованием выражения для потока (3.3) в декартовой системе координат. Для такого потока молекул В на выбранную молекулу А тогда имеем (с заменой оси z в (3.3) на ось x здесь):

$$\begin{aligned} J_{B \rightarrow A}^* &= n_B \int_{v_{0x} > \sqrt{2E_{act}/\mu}} v_{0x} dW(v_{0x}) = n_B \sqrt{\frac{\mu}{2\pi kT}} \int_{\sqrt{2E_{act}/\mu}}^{\infty} v_{0x} \exp\left(-\frac{\mu v_{0x}^2}{2kT}\right) dv_{0x} = \\ &= \frac{n_B \bar{v}_0}{4} \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT}\right) \end{aligned}$$

Частота активных столкновений $f_{B \rightarrow A}^*$ получается умножением этого потока на площадь поверхности сферы $4\pi r_{AB}^2$. То есть

$$f_{B \rightarrow A}^* = 4\pi r_{AB}^2 J_{B \rightarrow A}^* = \sigma n_B \bar{v}_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT}\right), \quad (8.2)$$

где $\sigma = \pi r_{AB}^2$ есть опять площадь сечения столкновения. Далее, для определения полного числа приводящих к реакции столкновений F_{AB} в единице объема за единицу времени необходимо это выражение умножить на концентрацию n_A частиц А:

$$F_{AB} = n_A f_{B \rightarrow A}^* = \sigma n_A n_B \bar{v}_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT}\right)$$

Как отсюда видно, скорость превращения пропорциональна концентрациям реагирующих частиц. Такая пропорциональность называется законом действующих масс.

Для реакции между несферическими молекулами надо ввести так называемый стерический фактор реакции χ , который определяет вероятность благоприятной для реакции относительной ориентации частиц при соударении – так как для частиц из нескольких атомов не при всякой их взаимной ориентации реакция может происходить. Пример такой реакции показан на рис. 8.1.

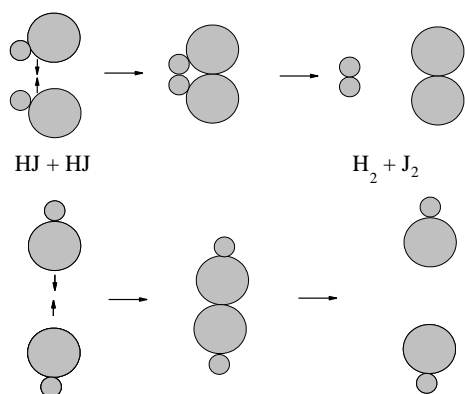


Рис. 8.1. Примеры благоприятного для химической реакции (сверху) и неблагоприятного (снизу) взаимного расположения молекул иодистого водорода при их столкновении.

Стерический фактор χ является безразмерной величиной, и $\chi < 1$. Величина χ измеряется экспериментально, она может сильно отличаться от реакции к реакции. Некоторые примеры приведены в Табл. 1.

Таблица 8.1. Величины стерического фактора χ для некоторых химических реакций

Реакция	χ
$2\text{ClNO} \rightarrow 2\text{Cl} + 2\text{NO}$	0.16
$2\text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	2.3×10^{-3}
$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	1.7×10^{-6}

С учетом стерического фактора число приводящих к реакции столкновений есть

$$F_{AB} = n_A n_B K, \quad (8.3)$$

где

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT}\right) \quad (8.4)$$

есть так называемая константа скорости химической реакции, а предэкспоненциальный множитель

$$K_0 = \chi\sigma\sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \quad (8.5)$$

Как видно из (8.4), константа скорости экспоненциальным образом зависит от обратной температуры. Такая зависимость называется законом Аррениуса. Значение предэкспоненциального множителя K_0 легко оценивается для типичных молекул и температуры, оно порядка 10^{10} см³/с. Эта величина близка к экспериментальным значениям для многих бимолекулярных реакций в газе.

8.3. Переходное состояние

Появление активационного барьера в химической реакции можно пояснить на основе модели так называемого переходного состояния (также иногда называется моделью активированного комплекса). В отличие от простой теории столкновений, здесь принимается, что при столкновении (неупругом) молекулы некоторое время могут находиться вместе. Полученная промежуточная структура и называется переходным состоянием. Время жизни переходного состояния считается достаточным, чтобы для него наступило равновесие и можно поэтому использовать распределение Больцмана.

Реакция происходит путем перегруппировки атомов в комплексе, в ее ходе система должна преодолевать некоторые энергетические барьеры. Поверхность потенциальной энергии активированного комплекса зависит от многих пространственных координат. Перегруппировка может происходить многими разными путями. Оптимальная перегруппировка должна происходить так, чтобы для нее барьеры были невелики – иначе не хватит кинетической энергии сталкивающихся молекул, чтобы их преодолеть. Такая перегруппировка происходит путем движения вдоль так называемой «координаты реакции», которую можно представить себе как наиболее удобный путь в «холмистой местности» поверхности потенциальной энергии – с обходом «гор» через «седловины» между ними. Этот путь условно изображен на рис. 8.2, где ось x представляет координату реакции двух молекул А и В. В ходе реакции в верхней точке седловины и возникает переходное состояние [А...В].

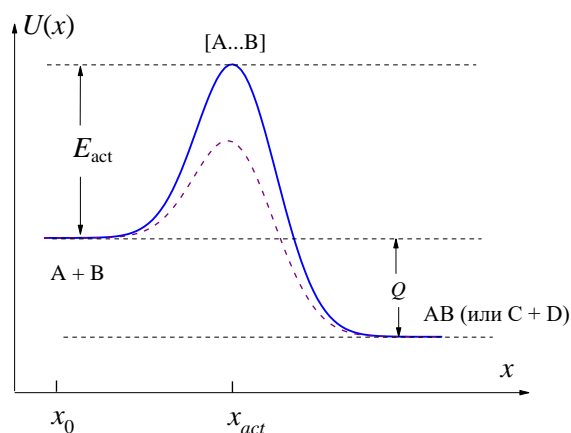


Рис. 8.2. Изменение потенциальной энергии вдоль координаты реакции, которая пролегает через «седловину» в «холмистой местности». Пунктиром показана реакция на катализаторе.

В условиях применимости Больцмановского равновесия соотношение между концентрациями на вершине «седловины» и в начале пути к нему должно описываться фактором, пропорциональным $\exp(-\frac{E_{act}}{kT})$. Тогда и константа скорости реакции должна быть пропорциональна этому фактору – что согласуется с результатом теории столкновений (8.4).

Отметим, что вычисление предэкспоненциального фактора для константы скорости в модели активированного комплекса является дополнительной задачей, которая включает использование представлений квантовой механики.

Также отметим, что при протекании реакции может выделяться или поглощаться энергия. Величина этой энергии Q (см. рис. 8.2) называется тепловым эффектом реакции.

Реакция может идти только при температурах, при которых кинетической энергии достаточно для преодоления активационного барьера. Существуют вещества, при взаимодействии с которыми энергия активации понижается и может также увеличиваться стерический фактор χ за счет более благоприятного взаимного расположения реагирующих молекул. Такие вещества называются катализаторами, а само явление – катализом. Катализаторы могут существенно ускорить протекание реакции, однако они не влияют на соотношение ее продуктов.

8.4. Кинетика реакции

Скорость изменения концентраций молекул А и В в реакции $A + B \rightarrow AB$ определяется числом F_{AB} приводящих к реакции за единицу времени в единице объема столкновений:

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{dn_B}{dt} = -F_{AB} = -Kn_A n_B. \quad (8.6)$$

Для иллюстрации следствий этого уравнения будем считать, что в реакции участвуют эквимолекулярные количества веществ А и В. Тогда в любой момент времени $n_A = n_B \equiv n$. Начальные концентрации при $t = 0$ обозначим за n_0 . Тогда уравнение (8.6) переписывается как

$$\frac{dn}{dt} = -Kn^2$$

После интегрирования получаем:

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + Kt.$$

Или, в другом виде

$$n = \frac{n_0}{1 + Kn_0 t}.$$

Полученная временная зависимость представлена на рис. 8.3.

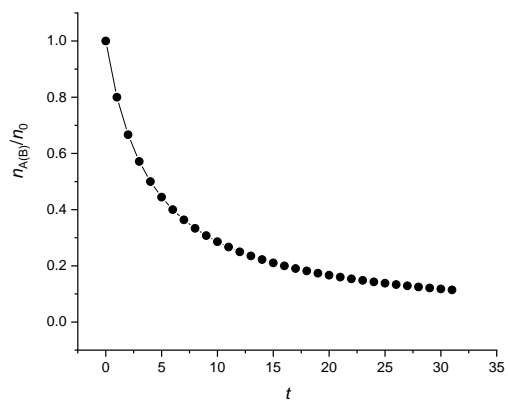


Рис. 8.3. Кинетика химической реакции $A + B = AB$ для эквимолекулярных количеств A и B .

Зависимость концентраций реагентов от времени называется кинетикой реакции. Экспериментальное наблюдение кинетики позволяет определять константы скоростей химических реакций.